

saure und alkalische Lösungen die gleiche ist, konnte der Vortr. den von *Falk* und *Guigère*⁴⁾ geführten spektroskopischen Beweis für die Existenz des H_3O^+ -Ions als unzutreffend erkennen. Die Zusatzabsorption wurde auf der Grundlage einer früheren Arbeit⁵⁾ durch die Bewegung von Defizit- oder Überschußprotonen in Assoziationskomplexen des Wassers erklärt.

E. K. Plyler und *E. D. Tidwell*, Washington (USA), berichteten über die Untersuchung der Rotationsfeinstruktur des N_2O -Moleküls im Bereich von 2400 bis 3500 cm^{-1} mit einem Gitterspektrometer (Auflösungsvermögen 0,02 cm^{-1}). Sie ergab Präzisionswerte nicht nur für die Moleküldaten, sondern in Kombination mit Messungen im Mikrowellenbereich auch für die Lichtgeschwindigkeit ($c = 299\,793,3 \pm 0,8 \text{ km/sec}$).

Vergleichende IR-Untersuchungen an Stickstoff-Heterocyclen des Acridin- und Phenazin-Typus und ihren Hydro- bzw. Deuterochloriden diskutierten *H. H. Perkampus* und *E. Baumgarten*, Hannover. Die Spektren wurden dadurch gewonnen, daß zunächst die Base auf einer gekühlten Steinsalz-Platte in dünner

⁴⁾ *M. Falk* u. *P. A. Guigère*, *Canad. J. Chem.* **35**, 1195 [1957].

⁵⁾ *E. Wicke*, *M. Eigen* u. *Th. Ackermann*, *Z. physik. Chem. N. F.* **1**, 340 [1954].

Schicht kondensiert und spektroskopiert wurde. Bedampfen mit HCl bzw. DCl ergab eine für die Chloride gerade zweckmäßige Schichtdicke. Die Hydrohalogenide (Chloride und Bromide) verhalten sich in Anzahl und Lage der Banden ähnlich wie die isoelektronischen Grundkohlenwasserstoffe.

W. Lüttke, *R. Kübler* und *S. Wecherlin*, Freiburg/Brsg., berichteten über die Lokalisierung der N—N-Frequenz in den IR-Spektren des Diazonium-Ions und aromatischer Azo-Verbindungen mittels der ^{15}N -Methode. Die Zahlenwerte der N=N-Frequenz ergaben sich durch Messung von markiertem cis-Azobenzol (1511 cm^{-1}), einseitig p-substituierten Azobenzolen (1416 $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$) sowie von Diazoaminobenzol (1516 cm^{-1}) und seinem Silber-Salz (1362 cm^{-1}). Im dimeren Nitrosobenzol, das cis-Struktur besitzt, liegt die N—N-Frequenz bei 1256 cm^{-1} .

Hans Wolff und *D. Staschewski*, Heidelberg, haben Raman-Untersuchungen insbes. der NH-Valenzschwingungen prim. aliphatischer Amine bei verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen und Lösungsmitteln vorgenommen. Die Intensitätsverschiebungen konnten vollständig gedeutet werden und beweisen, daß die Amine unter geeigneten Bedingungen ähnlich den Alkoholen, wenn auch wesentlich schwächer, über Wasserstoff-Brücken assoziieren. [VB 329]

Rundschau

Diamanten in Meteoriten entstehen beim Aufschlag, haben *M. E. Lipschutz* und *E. Anders* aus Untersuchungen am Canyon-Diablo-Meteoriten geschlossen. Nach Bildung der *Widmannstättenschen* Figuren muß der Meteorit stark erhitzt und schnell abgekühlt worden sein, da Martensit nachgewiesen wurde. Die schnelle Abkühlung kann nur geschehen sein, nachdem die Partikel ihre jetzige Kleinheit erreicht hatten. Thermodynamische Berechnungen und Strukturuntersuchungen weisen auf Fe_3C als den wahrscheinlichen Vorgänger des Diamanten im Meteoriten. Nach der Keimbildung unter hohem Druck scheinen die Diamanten unter niedrigem Druck weitergewachsen zu sein. Auf diese Weise entfällt die Notwendigkeit, Körper von mindestens Mondgröße anzunehmen, um auf den nötigen Druck von $3 \cdot 10^4$ Atmosphären zu kommen. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 49 R).—Hoe. (Rd 266)

Die Curie-Temperatur kleiner Ni-Teilchen unter 50 Å ist erheblich erniedrigt, wie *Dietrich Schultze* feststellte. Durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf Silicagel bei 400 °C im H_2 -Strom und Sintern bei 438 °C wurden Präparate mit $4 \cdot 10^3$ bis $8 \cdot 10^6$ Ni-Atomen pro Domäne erhalten. Die größeren Teilchen zeigten asymptotische Annäherung an den Wert der Curie-Temperatur massiven Nickels. (Naturwissenschaften **47**, 128 [1960]).—Hoe. (Rd 225)

Die Löslichkeit von Quarz haben *J. A. Van Lier*, *J. Th. G. Overbeck* und *P. L. de Bruin* gemessen. Quarz-Partikel von 3 bis 15 μ wurden mit NaOH (10^{-3} und 10^{-1}n) behandelt. Die Messungen zeigen die Gegenwart einer gestörten Schicht an der Partikeloberfläche an, deren Dicke zu etwa 300 Å abgeschätzt wurde. Nach Entfernung der gestörten Schicht folgt die Löslichkeit in Wasser der Gleichung

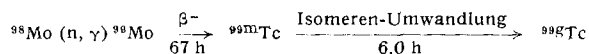
$$\log C = 0,151 - \frac{1162}{T} \quad (C \text{ in Mol SiO}_2/\text{kg})$$

Bei 25 °C beträgt die Löslichkeit $1,8 \cdot 10^{-4}$ Mol SiO_2/kg , die Geschwindigkeitskonstante $\sim 10^{-15}$ mg SiO_2/cm^2 Oberfläche·sec und die Aktivierungsenergie + 34 kcal/Mol. NaCl in Konzentrationen $< 10^{-1}\text{n}$ erhöht die Lösungsgeschwindigkeit; bei einer NaCl-Konzentration von 10^{-1}n wird außerdem die Löslichkeit vergrößert. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 16—I).—Ko. (Rd 271)

^3He wird nicht superflüssig bis herab zu 0,24 °K, wie Messungen der Wärmeleitfähigkeit von *D. M. Lee* und *H. A. Fairbank* ergaben. Im Gegensatz zu dem starken Anstieg bei ^4He unterhalb 2,19 °K fällt die Wärmeleitfähigkeit des flüssigen ^3He monoton auf $7 \cdot 10^{-5}$ Watt·cm $^{-1}$ ·Grad $^{-1}$ bei 0,24 °K. ^3He sollte bei tiefen Temperaturen andere Eigenschaften haben als ^4He , da es eine ungerade Zahl von Bausteinen enthält und damit in der statistischen Thermodynamik nicht der *Bose-Einstein*-Statistik, sondern der *Fermi-Dirac*-Statistik gehorchen soll. Aus dem Wärmetransport durch Konvektion wurde geschlossen, daß bei 0,5 °K ein Dichtemaximum auftritt. Um die von *Abrikosow* und *Chaladnikow* vorausgesagte T^{-1} -Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit nachzuweisen, müßten die Messungen zu noch tieferen Temperaturen ausgedehnt werden. An der Grenzfläche ^3He -Kupfer tritt ein ähnlicher Isolationseffekt auf wie er von *P. L. Kapitza* zwischen superflüssigem ^4He und Kupfer beobachtet wurde. (Phys. Review **116** (2), 1359 [1959]).—Hoe. (Rd 227)

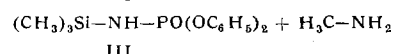
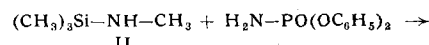
Die Spektren von Na und K in flüssigem NH_3 maßen *R. C. Douthil* und *J. L. Dye*. Die Gestalt der Absorptionskurven ist für beide Metalle gleich und konzentrationsunabhängig. Bei höheren Temperaturen wird die Kurve zu niedrigeren Energien verschoben. Das deutet darauf hin, daß der Absorptionsprozeß im nahen IR (6800 cm^{-1}) die Anregung des Elektrons bewirkt und daß dieser Prozeß für verdünnte Lösungen der beiden Metalle der gleiche ist. Na-Lösungen gehorchen dem *Beerschen* Gesetz, während K negative Abweichungen zeigt. Extrapolation auf $c = 0$ ergab übereinstimmende Werte für die Absorption. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 23 R).—Hoe. (Rd 263)

Milligramm-Mengen Technetium isolierten *G. E. Boyd*, *Q. V. Larson* und *E. E. Motta* aus neutronen-bestrahltem Molybdän. 5,7 kg reines Molybdän-Pulver wurden 1 Jahr im Uran-Pile einem mittleren thermischen Neutronen-Fluß von $5 \cdot 10^{11}$ n/cm 2 ·sec ausgesetzt. Das zu 24 % im natürlichen Molybdän enthaltene Isotop ^{98}Mo liefert nach



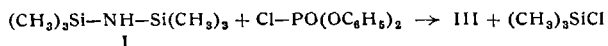
das langlebige Isotop ^{99}Tc , dessen Menge zu 2,8 μ g berechnet werden kann. Das bestrahlte Molybdän wurde portionsweise in konz. H_2SO_4 gelöst und Tc mit der Schwefelsäure abdestilliert. Nach Verdünnen und Behandeln mit Bromwasser wurde das Tc gemeinsam mit Platinsulfid gefällt, der Niederschlag in einer $\text{NH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gelöst, die Lösung zur Trockene gedampft, mit H_2SO_4 aufgenommen, das Tc abdestilliert und als (unreines) Sulfid gefällt. Begleitendes Rhenium ließ sich auf folgenden Wegen entfernen: 1. Abdestillieren des Re aus konz. H_2SO_4 bei 200 °C unter Durchleiten von feuchtem HCl-Gas, wobei nur ca. 5 % des Tc mitdestillieren. 2. Fraktionierte Fällung von Re als Sulfid mit Platinsulfid aus $> 9\text{n}$ HCl, wobei Tc in Lösung bleibt. 3. Ionenaustauscher-Chromatographie mit stark basischen Anionenaustauschern. Das gereinigte Tc wurde als Sulfid gefällt oder elektrolitisch auf einer Pt-Anode niedergeschlagen und nach Behandeln mit ammoniakalischem H_2O_2 als Ammoniumpertechnat in Ausbeuten bis zu 65 % gewonnen. Bestimmung der spezifischen Aktivität führte zu einer Halbwertszeit von $2,16 \pm 0,06 \cdot 10^5$ Jahren für ^{99}Tc . (J. Amer. chem. Soc. **82**, 809 [1960]).—Ko. (Rd 218)

Verbindungen mit Si—N—P- und Si—S—P-Bindungen synthetisierten *M. Becke-Goehring* und *G. Wunsch*. Hexamethyl-disilazan (I) und Trimethyl-methylamino-silan (II) werden von Phosphorsäure-amiden, -hydraziden und Thiophosphorsäuren heterolytisch gespalten, z. B.:



Diamidophosphorsäure-phenylester liefert mit I und II N,N'-Bis-trimethylsilyl-diamidophosphorsäure-phenylester (Fp = 119 bis 120 °C), Hydrazidophosphorsäure-diphenylester gibt N-Trimethylsilyl-hydrazido-phosphorsäure-diphenylester (Fp = 53 bis 54 °C),

O,O'-Diäthyl-dithiophosphorsäure führt zu O,O'-Diäthyl-S-trimethylsilyl-dithiophosphorsäure. Auch Phosphorsäureester-chloride spalten I heterolytisch; mit Chlorphosphorsäure-diphenylester entsteht N-Trimethylsilyl-amidophosphorsäure-diphenylester(III).

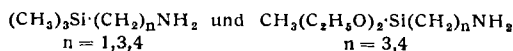


Phosphoroxyltrichlorid liefert mit I ebenso N-Trimethylsilyl-dichlorphosphorsäure-amid. Dagegen setzen sich Dichlorphosphorsäure-ester nicht mit I um; freie Dichlorphosphorsäure reagiert als Protonen-Donator und liefert Dichlorphosphorsäure-trimethylsilylester und NH_3 . II wird von Chlorphosphorsäure-diphenylester nicht gespalten, sondern das am Stickstoff gebundene Proton wird durch die $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe substituiert, und es entsteht N-Trimethylsilyl-N-methyl-amidophosphorsäure-diphenylester, $\text{Fp} = 38$ bis 40°C . (Chem. Ber. 93, 326 [1960]). —Ko. (Rd 217)

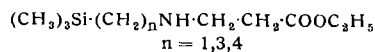
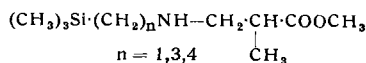
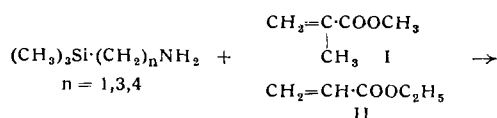
Perlen und Schalen der Japanischen Perl-Auster, *Pinclada martensii* (Dünker), untersuchten S. Tanaka, H. Hatano und O. Itasaka. Während das Calciumcarbonat der Außenschicht der Muschelschale röntgenographisch als Calcit identifiziert werden konnte, enthält die Perlmutter-Schicht sowohl der Perle als auch der Muschelschale Aragonit. Geringe Mengen Magnesiumcarbonat sind nach Lösungsversuchen in CO_2 -gesättigtem Wasser in den Perlmutter-Schichten als Dolomit gebunden, wogegen es in der Außenschicht der Muschelschale als feste Lösung von Calcit und Dolomit vorliegt. Phosphat und Sulfat sind in der Perl-Auster nur in sehr geringer Menge vorhanden. (Bull. chem. Soc. Japan 33, 182 [1960]). —Ko. (Rd 219)

Über die Herstellung von Tetraborsilicid, B_4Si , berichtet E. Colton. Das bisher unbekannte Silicid wurde durch mehrstündiges Erhitzen von amorphem Bor (40 Mol, 83- bis 95-proz.) mit kristallinem Silicium (20 Mol, 98-proz.) in Argon-Atmosphäre (feuerfester Tontiegel, elektrische Widerstandsheizung) auf 1370°C in Ausbeuten von 50–80 %, bezogen auf Bor, erhalten. Das Material war nur spurenweise durch B_5Si verunreinigt. B_4Si ist von der letztgenannten Verbindung leicht durch das Röntgen-Pulverdiagramm unterscheidbar. B_4Si ist auf Grund der Bildung eines B-Si-O-Schutzüberzugs bei der erstmaligen Einwirkung höherer Temperaturen in Luft sehr oxydationsbeständig und widerstandsfähig gegen thermischen Schock. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 [1960]). —Ma. (Rd 211)

Reaktion von silicium-haltigen Aminen. K. Shima und M. Kumada untersuchten die Addition silicium-haltiger Amino-Verbindungen an Methacrylsäuremethylester (I) und Acrylsäure-äthylester (II). Aminosilane des Typs

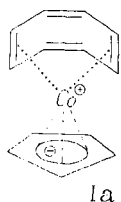


reagieren „normal“, d. h. unter Substitution des terminalen C-Atoms der Doppelbindung der Esterkomponenten: z. B.



Ein abweichendes, bisher noch nicht in allen Einzelheiten geklärtes Verhalten zeigen Bis-(trimethyl-silylmethyl)-amin, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_2\text{NH}$, gegenüber Methacrylsäure-methylester und γ -Aminopropyl-triäthoxysilan, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$, gegenüber Acrylsäure-äthylester. (J. chem. Soc. Japan 63, 173–175 [1960]). —B. (Rd 228)

Cyclopentadienyl-kobalt(I)-cyclooctatetraen (I), $\text{Fp} = 81$ bis 82°C erhielten A. Nakamura und N. Hagihara durch sechsstündiges Kochen von Cyclopentadienyl-kobalt(I)-dicarbonyl in überschüssigem Cyclooctatetraen unter N_2 in Form brauner, luftbeständiger Kristalle. I entsteht auch beim Bestrahlen der Reaktionspartner mit UV-Licht. Das magnetische Protonenresonanz-Spektrum zeigt drei Linien mit einem Intensitätsverhältnis von 4:5:4; die hieraus abgeleitete Struktur Ia wird auch von IR-Daten gestützt. (Bull. chem. Soc. Japan 33, 425 [1960]). —Ko. (Rd 270)



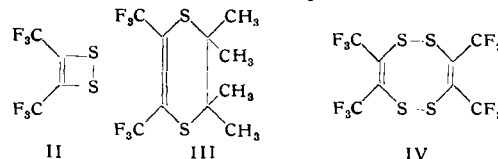
Komplexe Rhenium-acetylde stellten R. Collon, R. Levitus und G. Wilkinson dar. Z. B. entsteht aus ReCl_5 und Phenylacetylen das sehr stabile, diamagnetische $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{ReCl}$. Das Acetylen-Molekül ist durch zwei σ -Bindungen an das Metall gebunden. Hydroxyacetylene, z. B. 3-Methyl-butin-(1)-ol-(3), bilden ebenfalls Komplexe mit Re, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{ReCl}$. Sehr wahrscheinlich fungiert das Alkin hier als zweizähliger Ligand, d. h. es ist über die Dreifachbindung einerseits und über den OH-Sauerstoff andererseits gebunden. (Nature [London] 186, 233 [1960]). —Ko. (Rd 269)

Die aktive Stelle in Übergangsmetall-haltigen Katalysatoren zur Olefin-Polymerisation versuchten W. L. Carrick und Mitarb. festzulegen. Die Katalysatoren bestehen aus einer organometallischen Verbindung und dem Salz eines Übergangsmetall. Die Frage ist, welches der beiden Metalle katalytisch wirksam ist. Copolymerisiert man Äthylen und Propylen mit einem Katalysator aus $\text{Al}(\text{iso-Butyl})_3$ und einem von Ansatz zu Ansatz verschiedenen Übergangsmetallchlorid, so steigt der Gehalt des Copolymers an Propylen in der Reihenfolge $\text{HfCl}_4 < \text{ZrCl}_4 < \text{TiCl}_4 < \text{VOCl}_3 < \text{VCl}_4$ an. Dagegen bleibt das Verhältnis Äthylen: Propylen im Copolymer unverändert, wenn man die metallorganische Verbindung von $\text{Al}(\text{iso-Butyl})_3$ über $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Zn}(\text{iso-Butyl})_2$ zu CH_3TiCl_3 variiert und als Übergangsmetall-chlorid konstant VCl_4 verwendet. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Kette des Polymers am Übergangsmetall wächst und daß die metallorganische Verbindung an der Katalysatorwirkung vermutlich keinen direkten Anteil hat. Polymerisiert wurde im Rührautoklaven bei 70°C und 2 atm. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1502 [1960]). —Hg. (Rd 245)

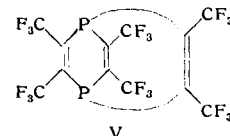
Die Vinylpolymerisation im kristallinen Zustand untersuchten H. Morawetz, T. A. Fadner und I. Rubin. Acrylamid-Kristalle wurden bei -78°C mit γ -Strahlen bestrahlt und dann zwischen 25 und 60°C polymerisiert. Die Polymerenausbeute und das Molekulargewicht wurden in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Obwohl die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr schnell abnimmt, hört die Polymerisation selbst auch nach einigen Monaten nicht auf. Die Anzahl der Radikale, die durch Elektronenspinresonanz-Messungen festgestellt wurde, zeigt nur eine geringe Veränderung mit der Zeit. Dies bedeutet, daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf eine Abnahme der Wachstumsrate zurückzuführen ist. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß Kettenübertragung zu vernachlässigen ist und daß die Kettenlänge der entstehenden Polymeren nur von der Reaktionszeit und der Temperatur abhängen und nicht von der Bestrahlungsdosis. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 10 S.). —Do. (Rd 268)

Die innere Reibung von Pyrrol und Pyrrolidin bestimmten R. K. Hind, E. McLaughlin und A. R. Ubbelohde zwischen Fp und 70°C . Für das aromatische Molekül sind sowohl η als auch die Aktivierungsenergie E_η größer. Bei dem Paar Benzol-Cyclohexan besitzt Cyclohexan die größeren Werte von η und E_η , wie es ein einfacher Mechanismus von McLaughlin bei größerem M und V_M erwarten läßt. Bei den Heterocyclen wird deshalb ein komplizierterer Mechanismus vorgeschlagen, bei dem Wasserstoff-Brückenbindungen gelöst werden. (Trans. Faraday Soc. 56, 331 [1960]). —Hoe. (Rd 226)

Neue heterocyclische Ringsysteme des Schwefels und Phosphors erhielten C. G. Krespan, B. C. McKusick und T. L. Cairns durch Umsetzung von Hexafluor-2-buten (I) mit Schwefel oder Phosphor. Leitet man I unter Atmosphärendruck durch Schwefeldampf, so bildet sich mit 80 % Ausbeute eine gelbe, bei 95 – 96°C siedende Flüssigkeit, der nach IR- und NMR-Spektrum die Struktur eines Bis-(trifluormethyl)-1,2-dithietens (II) zukommt. II reagiert mit Tetramethyl-äthen zu einem Dihydro-dithiin (III, $\text{Fp} = 21$ – 22°C , $\text{Kp}_4 = 84^\circ\text{C}$) und wird durch Triäthylamin zu IV ($\text{Fp} = 111$ – 112°C) dimerisiert. — Erhitzt man roten Phosphor im Mol-Verhältnis 1:2

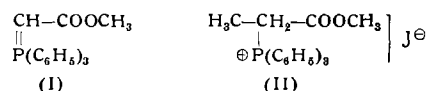


mit I und einer kleinen Menge Jod 5 h auf 200°C , so bilden sich mit 45 % Ausbeute farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 119$ – 120°C , die aus Essigsäure umkristallisiert und bei $100^\circ\text{C}/1$ Torr sublimiert werden können. Sie besitzen die Struktur eines Hexakis-(trifluormethyl)-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triens (V). — Mit Aromaten reagiert I zu Bicyclo[2.2.2]octatrien-Derivaten. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1515 [1960]). —Hg. (Rd 244)

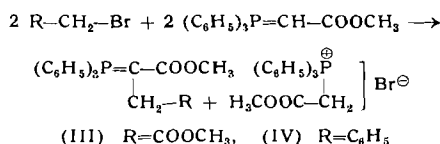


Die Bestrahlung organischer Verbindungen in Gegenwart von festem CO₂ mit 2-MeV-Elektronen gibt nach *B. C. McKusick, W. E. Mochel und F. W. Stacey* die Carbonsäuren, z. B. Toluol Phenyllessigsäure, Äthanol Milchsäure und Äthylamin Alanin. Die Ausbeuten (G-Wert = Mol gebildetes Reaktionsprodukt pro 100 eV absorbierte Energie) sind niedrig; die G-Werte liegen bei 0,1. Etwas günstiger sind die Ausbeuten — besonders bei aromatischen Kohlenwasserstoffen — bei Verwendung von Ameisensäure an Stelle von CO₂. Die strahlenchemische Darstellung von Nitrilen gelingt mit Blausäure als Komponente, die Ausbeuten sind aber nicht höher. Die Herstellung von aliphatischen Dinitrilen gelang mit einem G-Wert von 0,18 nur durch Dimerisierung entspr. Mononitrile; aus Propionitril entstanden so α -Methylglutar-nitril und Adiponitril. (*J. Amer. chem. Soc.* 82, 723 [1960]). —Wo. (Rd 215)

Eine neue Synthese für Carbonsäuren fanden *H. J. Bestmann und Heinz Schulz*. Das beständige Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylen (I) setzt sich mit Methyljodid in sied. Essigester in 75 % Ausbeute zu Triphenyl- α -carbomethoxyäthyl-phosphoniumjodid (II) um, das bei alkalischer Hydrolyse in Propionsäure



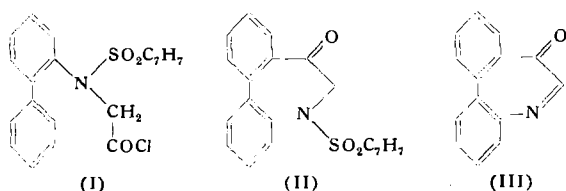
und Triphenylphosphin-oxyd zerfällt. Bei der Einwirkung von Bromessigsäuremethylester oder Benzylbromid unter gleichen Bedingungen verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



III entsteht in Ausbeuten von 80 % d. Th., IV in 75-proz. Ausbeute. III ergab bei der Hydrolyse Bernsteinsäure, IV Hydrozimtsäure; die Ausbeuten liegen zwischen 90 und 100 % d. Th. (*Tetrahedron Letters* 1960, Nr. 4, S. 5). —Ost. (Rd 229)

Eine neuartige Synthese für cyclische Äther haben *L. F. Schmoyer und L. C. Case* entwickelt. Ein 1,3-Diol wird in konz. Schwefelsäure suspendiert, in heiße Natron- oder Kalilauge eingetropft und in 20- bis 30-proz. Ausbeute hierbei das entspr. Trimethylen-oxyd (Oxacyclobutan) erhalten, welches abdestilliert wird. In beachtlichen Mengen kann das nicht umgesetzte 1,3-Diol zurückgewonnen werden, so daß diesem Prozeß technisches Interesse zugesprochen wird. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 7 L (Ref. No. 21)). —Ost. (Rd 230)

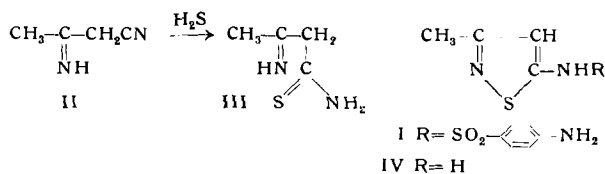
Ein Azatropin erhielt *G. R. Proctor*. N-(Toluol-p-sulfonyl)-2'-di-phenyl-aminoacetylchlorid (I) gibt in 90-proz. Ausbeute bei Einwirkung von AlCl₃ in Chloroform N-(Toluol-p-sulfonyl)-2,3,4,5-dibenzo-1-aza-cycloheptadien-on-(6) (Fp 137 °C). Dieses Keton (II) geht bei der Behandlung mit Natriummethylat in Toluol in eine Substanz vom Fp 265 °C über, welche die Summenformel



C₁₄H₉ON besitzt und welcher wahrscheinlich die Struktur III zukommt. Diese Verbindung ist in Alkohol, Essigsäure und Benzol wenig löslich, bildet kein 2,4-Dinitrophenyl-hydrizon und liefert mit Säuren violette Salze. Bei Einwirkung von wäßriger Essigsäure auf (III) bildet sich ein farbloses Produkt mit der Summenformel C₁₄H₁₁O₂N. (*Chem. and Ind.* 1960, 408). —Ost. (Rd 231)

Säure-Spuren in Terephthalsäure-dimethylester bestimmte *A. L. Hensley*. Die Probe (Säure-Äquivalent 0,05 bis 0,20 mg KOH) wird in Dimethylformamid-Toluol (3:1) gelöst, mit einer Lösung von Natrium-bromthymolblau in Dimethylformamid-Toluol (3:1) versetzt und die Absorption bei 610 m μ spektralphotometrisch bestimmt. Man eicht die Indikator-Lösung mit Terephthalsäure-Lösungen bekannten Säure-Gehalts; die Eichkurve folgt nicht dem Beerschen Gesetz. Die genaue und empfindliche Methode (Nachweisgrenze entsprechend einer Säurezahl von 0,003 mg KOH) läßt sich auf andere Ester, Lösungsmittel usw. übertragen. (*Analyt. Chem.* 32, 542 [1960]). —Ko. (Rd 272)

Ein Sulfonamid mit dem bisher unbekannten Isothiazol-Kern synthetisierten *A. Adams* und Mitarbeiter. Die Verbindung ist 5-p-Aminobenzol-sulfonamido-3-methyl-isothiazol (I). Der Isothiazol-Ring wurde auf folgendem Wege synthetisiert: β -Iminobutyronitril (II) gibt mit H₂S β -Iminothio-n-butylamid (III), das sich oxydativ ins 5-Amino-3-methyl-isothiazol (IV) umwandeln

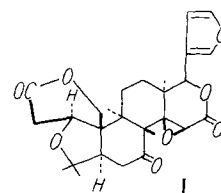


läßt. Sein Sulfonamid-Derivat (I) besitzt ein breites antibakterielles Spektrum und erwies sich im Tierversuch als gut verträglich. Ratten scheiden innerhalb 24 Stunden 25 % einer Dosis von 0,5 g/kg im Urin wieder aus. Die Substanz wird leicht aufgenommen und über den ganzen Körper verteilt. (*Nature [London]* 186, 221 [1960]). —Hg. (Rd 246)

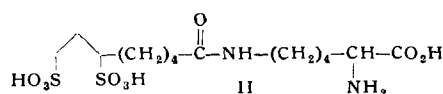
Der Nachweis primärer Halogenalkyle in der Tüpfelanalyse gelingt nach *F. Feigl, V. Anger und D. Goldstein*, wenn man einen Tropfen der ätherischen oder alkoholischen Lösung der Substanz in einem Röhrchen mit wenig Natriumthiosulfat im Glycerin-Bad auf 140 °C erhitzt, auf die Öffnung des Röhrchens ein mit Wasserstoffperoxyd befeuchtetes Stück Kongopapier legt und auf 160 bis 180 °C erhitzt. Ist ein primäres Alkylhalogenid zugegen, so entwickelt sich SO₂, das auf dem roten Papier einen blauen Fleck erzeugt. Der Nachweis versagt in Gegenwart saurer oder hydrolytisch Halogenwasserstoff abspaltender Verbindungen. (*Mikrochim. Acta* 1960, 231). —Hg. (Rd 206)

N-Brom-caprolactam eignet sich nach *B. Taub und J. B. Hino* wie N-Bromsuccinimid, N-Bromphthalimid usw. ausgezeichnet zu Bromierungen. Während die bekannten N-Brom-Derivate gewöhnlich zur Einleitung der Bromierungsreaktion einen Peroxyd-Katalysator oder Licht benötigen, ist dies bei N-Brom-caprolactam nicht erforderlich. In vielen Fällen wirkt die Verbindung wie N-Bromacetamid als Oxydationsmittel. N-Brom-caprolactam, C₉H₁₅BrNO, Fp 64–66 °C, wird durch Eintropfen von Brom in ein Caprolactam-Wasser-Gemisch bei ca. 0 °C und anschließenden Zusatz von 50-proz. wäßriger KOH-Lösung in 75 % Ausbeute erhalten. Beispiele: 4-Brom-acetanilid, Fp 165 °C, 84 %; 5-Brom-isatin, Fp 254–256 °C, 77 %; Cyclohexanon (aus Cyclohexanol), 82 %; Benzophenon (aus Benzhydrol), 88 %. (*J. org. Chem.* 25, 265 [1960]). —Ma. (Rd 258)

Die Konstitution von Limonin, einem Bitterstoff verschiedener Citrus-Arten, wurde von drei Arbeitsgruppen in Zusammenarbeit aufgeklärt (*D. Arigoni, Zürich, D. H. R. Barton, Glasgow und London, E. J. Corey, Urbana, Ill., und Mitarbeiter*). Die früheren Befunde und die Ergebnisse neuer Abbauvorversuche ergaben in Verbindung mit biogenetischen Überlegungen für Limonin Konstitution I. Unabhängig von diesen Untersuchungen ermittelten *J. M. Robertson* und Mitarbeiter Konstitution und Stereochemie von epi-Limonol-jodacetat durch dreidimensionale Röntgenanalyse und leiteten daraus ebenfalls Konstitution I ab. Limonin kann als Produkt eines weitgehenden oxydativen Abbaus des tetracyclischen Triterpens Euphol betrachtet werden. (*Experientia* 16, 41, 49 [1960]). —Ma. (Rd 213)

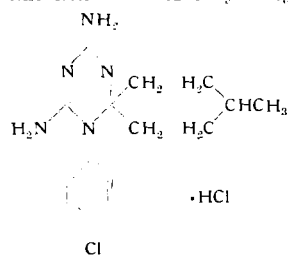


Die Bindung von Liponsäure an Protein untersuchten *L. J. Reed* und Mitarbeiter. Liponsäure (I), ein Coenzym der oxydativen Pyruvat-Decarboxylierung, ist zum größten Teil fest an Enzym-Protein gebunden. Ein solches Enzym-System wurde aus *E. coli*, das in Gegenwart von I gewachsen war, isoliert, mit Perameisensäure oxydiert und hydrolysiert. Chromatographisch ließ sich



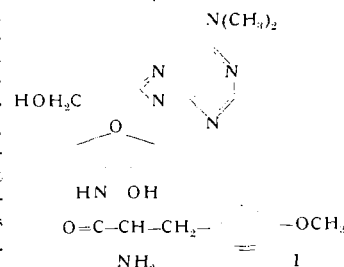
aus dem Hydrolysat ϵ -N-(6,8-Disulfo-octanoyl)-L-lysin (II) isolieren, d. h. Liponsäure ist amid-artig mit der ϵ -Amino-Gruppe eines Lysin-Restes verknüpft. Dem Lysin sind in der Protein-Kette Asparaginsäure und Alanin benachbart. (*J. Amer. chem. Soc.* 82, 896 [1960]). —Hg. (Rd 207)

1,2-Dihydro-triazine als Mittel gegen Madenwürmer. B. Roth, R. B. Burrows und G. H. Hitchings fanden im Tierversuch, daß eine Reihe von 1,2-Dihydro-sym-triazinen hochwirksam ist gegen gewisse Darmparasiten, besonders gegen Madenwürmer. Die wirksamen Verbindungen enthalten entweder o,o'-Dimethyl oder o-Äthyl- und höhere Alkyl-Substituenten am Benzolring oder so große 2,2-Substituenten wie Pentamethylen am Triazin-Ring. Als wichtigste Substanz erwies sich 4,6-Diamino-1-(p-chlorphenyl)-1,2-dihydro-2,2-(3'-methylpentamethylen)-sym.-triazin-hydrochlorid, da sie bei sehr geringer Toxizität im Tierversuch eine große anthelmintische Wirkung zeigte. (137. Amer. chem. Soc. Meeting 1960, S. 31 N.) —Au. (Rd 232)



zinn-hydrochlorid, da sie bei sehr geringer Toxizität im Tierversuch eine große anthelmintische Wirkung zeigte. (137. Amer. chem. Soc. Meeting 1960, S. 31 N.) —Au. (Rd 232)

Die Wirkungsweise des Antibiotikums Puromycin konnten M. Yarmolinsky und G. de la Haba aufklären. Puromycin wird aus *Streptomyces alboniger* gewonnen und besitzt eine nucleosid-ähnliche Struktur (I). Auf Grund dieser strukturellen Ähnlichkeit verhindert es bei der Protein-Biosynthese den Einbau der an Ribonucleinsäure gebundenen Aminosäuren ins Protein. Die Aktivierung der Aminosäuren ist nicht gehemmt. Der p-Methoxy-phenylalanin-Rest ist für die Wirkung des Antibiotikums nicht entscheidend. Er kann durch eine andere Aminosäure ersetzt sein. Das freie Amino-nucleosid ist erst in höheren Konzentrationen wirksam. (Chem. Engng. News 38, Nr. 17, 48 [1960]). —Hg. (Rd 249)



Literatur

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Band IV/2: Allgemeine chemische Methoden. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955. 4. Aufl., herausgeg. v. Eugen Müller. XXVIII, 1004 S., 77 Abb., geb. DM 152.—.

Die elf Kapitel lauten: 1. Säure-Basen-Katalyse, 2. Katalyse über komplexe Kationen und Anionen, 3. Methoden zur Herstellung von Katalysatoren und Mischkatalysatoren, 4. Ausführung heterogener katalytischer Reaktionen, 5. Ausführung pyrochemischer Reaktionen, 6. Elektrochemische Reaktionen, 7. Herstellung optisch aktiver aus inaktiven Verbindungen, 8. Herstellung isotonhaltiger organischer Verbindungen, 9. Herstellung und Umwandlung großer Ringsysteme, 10. Ausführung biochemischer Reaktionen, 11. Ausführung mikrobiologisch-chemischer Reaktionen.

Die „Allgemeinen chemischen Methoden“, von denen bisher nur IV/2 erschienen ist, nehmen im Rahmen des Gesamtwerkes neben den bereits vollständig vorliegenden „Physikalischen Methoden“ eine gewisse Sonderstellung ein. Sie beruht nach Ansicht des Referenten darauf, daß hier — anders als für viele spezielle Gebiete der folgenden Bände — weniger anderweitige Monographien vorliegen. Aus diesem Grunde sind gerade diese Bände geeignet, von Vorlesung und Lehrbuch zu eigener Forschung zu führen, d. h. bei Beginn einer Diplom- oder Doktorarbeit bzw. bei Inangriffnahme neuer Probleme neben der einschlägigen Originalliteratur von Nutzen zu sein. Es lohnt nicht, bei der Frage zu verweilen, wo eigentlich die Grenzen zwischen allgemeinen und speziellen Methoden liegen. Hier ist aus der Fülle organisch-chemischer Erfahrung von Männern der Praxis das Wesentliche mit Geschick herausgestellt.

Über 104 Seiten sind der Herstellung von Katalysatoren und Mischkatalysatoren gewidmet, 114 Seiten der heterogenen Katalyse (Hydrierung, Oxydation, Wasserabspaltung u. a.). Auf die zahlreichen Tabellen in diesen Kapiteln sei aufmerksam gemacht. Das umfangreichste Kapitel (190 Seiten) ist dasjenige über die Herstellung isotonhaltiger organischer Verbindungen, das den Rang einer Monographie einnimmt. Angesichts der zunehmenden Bedeutung der Isotopen in Wissenschaft und Technik ist diese Darstellung besonders zu begrüßen (allein 80 Seiten Tabellen über ¹⁴C-Verbindungen mit 476 Zitaten). Obwohl diese Zusammenstellung eigentlich von Jahr zu Jahr ergänzt werden müßte und schon heute einen eigenen Redaktionsstab erfordern würde, ist die von F. Weygand und H. Simon geleistete Arbeit von bleibendem Wert. Denn das sorgfältig gesichtete Material ist so umfangreich, daß jeder, der eine isotonhaltige organische Verbindung herzustellen hat, sehr wahrscheinlich ein nahe verwandtes Beispiel in den Tabellen findet, an das er sich anlehnen kann.

Richard Kuhn [NB 661]

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, herausgeg. von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 25. Band 1958. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1959. 396 S., 94 Abb., 36 Tab., geb. DM 35.—.

Der vorliegende 25. Jubiläumsband der Jahrbücher „Vom Wasser“ gibt wiederum einen Querschnitt durch das weite Gebiet der Wasserchemie. Der Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft Prof. Dr. S. Balke würdigte in einem Vorwort die Leistungen der Jahrbücher, die nunmehr 25 Jahre für den Wassergütebegriff geworben haben. Auch der außerordentlichen Arbeit der Herausgeber (ab 1938 Dr.-Ing. W. Husmann) muß Dank und Anerkennung gezollt werden.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. Fr. Boschke, (17a) Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04655 16 chemieverl wnh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg

Über das Problem der Grundwassertypen berichten zwei Arbeiten. Gerb beschreibt die in Bayern auftretenden Grundwassertypen und spricht von einem Typ dann, wenn sich zwischen den Eigenschaften chemisch gleichartiger Wässer und denen des geologischen Körpers, aus dem sie stammen, eine eindeutige Zuordnung herstellen läßt. Fast und Sauer unterbreiten auf Grund ihrer umfangreichen chemischen und geologischen Untersuchungen in Südbaden einen Vorschlag für Grundwassertypen. — Die Entkeimung des Trinkwassers mit Ozon behandeln die Arbeiten von Berger und Art. Einen Beitrag zum Wirkungsmechanismus des Chlors liefert die Arbeit von Thofern und Woratz.

Über den Chemismus der Wässer im Seewinkel, der Salzlakensteppe Österreichs berichtet Knie. Ohle (Die Stoffwechseldynamik der Seen) stellte fest, daß die anaerobe Schlammgärung und Gasausscheidung in vielen Seen den entscheidenden Faktor einer stark beschleunigten Produktionssteigerung darstellen. Die aufsteigenden Gasblasen rufen eine als Methan-Konvektion bezeichnete Vertikalströmung hervor, die Schlammartikel und gelöste Stoffe in obere Gewässerregionen befördert.

Während Haberer methodische Fragen der Radioaktivitätsbestimmung in Wasser behandelt, schildert Dieterich an Hand amerikanischer Beispiele die Kontaminierung und Dekontaminierung von Abwasser und Trinkwasser. — Strucke entwickelte ein Gerät zur kontinuierlichen Messung des im Wasser und Abwasser gelösten Sauerstoffes und berichtet hierüber. — Giebler untersuchte die vornehmlich schädigenden Eigenschaften der Abwässer zweier Schädlingsbekämpfungsmittelbetriebe (Hexachloreycyclohexan und Dinitro-o-kresol) und unterbreitete auf Grund von Laboratoriumsversuchen Aufbereitungsvorschläge.

Einen interessanten Beitrag lieferte Burkert, der die Ursache von Korrosionserscheinungen in Kondensatorrohren eines Hochdruck-Kraftwerkes klären konnte. In einem benachbarten Stickstoffwerk entstanden Ammoniak-Dämpfe, die durch die Saugwirkung der Kaminkühler in das Kühlwasser gelangten. Auf mikrobiellem Wege wurde aus den Ammonium-Ionen Salpetersäure gebildet, die zu einem Absinken des pH-Wertes (pH 4–5) und zu Korrosionen führte. — In einer umfangreichen Arbeit bespricht Splittgerber die neuere Entwicklung bei den Turbinenölen.

Abschließend gibt Sierp die amerikanische Rückschau auf die Abwasserliteratur des Jahres 1957. Insgesamt wurden 635 Aufsätze aufgeführt, von denen 586 in dieser kritischen Übersicht verwertet worden sind. Bei einzelnen Abschnitten sind für besonders Interessierte die Titel zusätzlicher 320 Aufsätze mit den Zitaten angegeben. Die Zusammenstellung gliedert sich in die Abschnitte: 1. Untersuchungsmethoden, 2. Städtisches Abwasser, 3. Industrieabwasser, einschließlich radioaktive Abwässer, 4. Gewässerverunreinigung.

H.-E. Klotter [NB 658]

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 0461855 Foerst Heidelberg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1960. 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.