

am 25. Mai 1960

F. R. HEIN, Jena: Neue Beiträge zur Chemie der Chromorgano-Verbindungen¹⁾.

Bei metallorganischer Einwirkung auf Chromhalogenide und dergl. entstehen zuerst stets echte Chromorgano-Verbindungen, die anschließend in noch ungeklärter Weise z. T. in ein Gemisch von Aromatenkomplexen $(ArH)_2Cr$ übergehen. Die Reaktion von Natta $TiCl_4 + C_6H_6 + AlCl_3 \cdot Al \rightarrow C_6H_5AlCl_2 \cdot TiCl_3$

läßt vermuten, daß auch bei der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese der Chromaromatenkomplexe intermediär echte Chromorgano-Verbindungen gebildet werden.

Es wurden die Besonderheiten des Komplexes $Li_3Cr(C_6H_5)_6$ gezeigt, der nicht nur aus Chrom(III)-halogeniden und entspr. Komplexen, sondern auch bei der Einwirkung von Lithiumphenyl auf Chrom(II)-salze entsteht. Auch substituierte Benzol-Reste geben die Komplexart Li_3CrAr_3 , und nur bei o-Substitution werden infolge sterischer Hinderung Abweichungen wie $CrII(C_6H_4O)_2Li_2 \cdot LiBr \cdot 3 Ae$ beobachtet.

NaC_6H_5 ergab einen anderen blaugrünen Typ $Na_2Cr(C_6H_5)_5 \cdot 3 Ae$, dessen Analogon $Li_2Cr(C_6H_5)_5 \cdot 3 Ae$ bei der Einwirkung von Glykoläther auf das gelbe $Li_3Cr(C_6H_5)_6$ erhalten wurde. Gegenstücke zum $Li_3Cr(C_6H_5)_6$ sind das $Li_3Mo(C_6H_5)_6$, das $Li_3W(C_6H_5)_6$ (Funk) und das $Li_4V(C_6H_5)_6$ (Kurras).

$Li_3Cr(C_6H_5)_6$ gibt mit molekularem Wasserstoff und Deuterium Komplexhydride wie $Li_3CrD(C_6H_5)_6$, die nach allem den Wasserstoff am Chrom fixiert enthalten, wofür auch die Reaktion des $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3 THF$ mit H_2 spricht.

Näher charakterisiert wurde das elektrochemische Verhalten der Chromaten-Komplexe, die trotz ihrer scheinbar relativ edlen Natur durch Cr^{2+} -Ionen nur langsam und nur bei Überschuß vollständig reduziert werden. Während das $(C_6H_5C_6H_5)_2CrI(CO)_4$ leicht in $(C_6H_5C_6H_5)_2Cr^0$ übergeht, setzt sich dieses aber mit $Fe(CO)_5$ zum $[(C_6H_5C_6H_5)_2CrI]_2Fe_4(CO)_{13}$ um.

Die Neigung zur Elektronenabgabe erscheint am auffälligsten gegenüber $AlCl_3$ und BF_3 , die in Benzol unter Bildung von $(C_6H_5C_6H_5)_2CrAlCl_4$ bzw. des entspr. Tetrafluorborates reduziert werden, obwohl in Wasser das Al das Kation $(C_6H_5C_6H_5)_2Cr^+$ zum Nullkomplex entläßt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Tendenz des $(C_6H_5C_6H_5)_2Cr^+$ zur Disproportionierung, die speziell durch Basen gefördert u. a. stets zum $(C_6H_5C_6H_5)_2Cr^0$ führt.

Erwähnt wurden die Verdrängungsreaktionen, die in Gegenwart von $AlCl_3$ z. B. vom $C_6H_5CrC_6H_5C_6H_5$ durch Umsatz mit Diphenyl geradezu gleichgewichtsmäßig zum $(C_6H_5C_6H_5)_2Cr$ führen.

Merkwürdig ist, daß HCl in C_6H_6 das $(C_6H_5C_6H_5)_2Cr^0$ in das Salz $(C_6H_5C_6H_5)_2CrI [CrICl_3]$ umwandelt. [VB 322]

¹⁾ Vorgetragen in Ludwigshafen am 11., in Hamburg am 17. Mai 1960.

am 24. Mai 1960

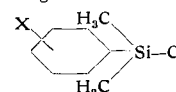
H. KRIEGSMANN, Dresden: Einige spektroskopische Aussagen zu Problemen der Silicium-Chemie.

Die Raman- und IR-Spektren von etwa 100 vorwiegend methylierten Silicium-Verbindungen wurden analytisch, strukturell und bindungstheoretisch ausgewertet.

Die Gruppierungen $(CH_3)_3Si-$, $(CH_3)_2Si=$, $CH_3Si=$ und auch solche Gruppen, in denen CH_3 partiell durch H ersetzt ist, unterscheiden sich in ihren SiC -Valenz- und CH_3 -rocking-Schwingungen. In den Polysiloxanen können die Schwingungsfrequenzen des $SiOSi$ -Gerüsts gut von den übrigen Schwingungen getrennt werden. Vor allem aus den $SiOSi$ -Schwingungen kann man deutlich erkennen, ob geradkettige, ringförmige, verzweigte oder vernetzte Siloxane vorliegen. Die SiH -Frequenzen in den Siloxan-Spektren geben darüber Aufschluß, ob der Wasserstoff endständig, mittelständig oder an einer Verzweigungsstelle gebunden ist. Die Polymethylsiloxan-, silazan- und silthian-Ringe sind teils eben, teils gewellt gebaut¹⁾. Es besteht eine enge Beziehung zwischen den durch die Ringstruktur bestimmten Winkeln am O, N bzw. S und dem chemischen Verhalten der Ringe.

Die Valenzkraftkonstanten zeigen, daß die Bindungen des Siliciums mit stärker elektronegativen Elementen $p\pi-d\pi$ -Doppelbindungsanteile haben²⁾. Elektronegative Substituenten wirken auf vom gleichen Si-Atom ausgehende Bindungen verstärkend²⁾. Dies wurde für die SiH -, SiC -, $SiCl$ -, SiO - und SiN -Bindung gezeigt. Für die SiO - und SiN -Bindung sind diese Änderungen auch chemisch

nachweisbar. In Verbindungen vom Typ



bzw. den entsprechenden Disiloxanen mit $X=F, Cl, Br$ in para- und meta-Stellung hat X ebenfalls einen verhältnismäßig starken Einfluß auf die $SiCl$ - bzw. $SiOSi$ -Bindung. Auch Assoziationseffekte sind aus den Spektren erkennbar. So ist die Verdampfungswärme der Methylchlorsilane um so größer, je größer die Differenz zwischen der $SiCl$ -Valenzschwingung im gasförmigen und flüssigen Zustand ist. Die etwa gleichen Siedepunkte von $(CH_3)_3SiOH$ und $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ erklären sich daraus, daß das Silanol über Wasserstoff-Brücken, das Siloxan jedoch nur durch Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Silicium der Nachbarmoleküle assoziiert. [VB 335]

¹⁾ H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 298, 231, 233 [1958]; H. Kriegsmann u. H. Clauß, ebenda 300, 210 [1959].

²⁾ H. Kriegsmann, ebenda 299, 138 [1959].

Rundschau

Einem Pyridin-Aromatenkomplex sowie Jodo-pentacarbonylmetallate von Metallen der 6. Nebengruppe stellten E. O. Fischer und K. Öfele dar. Pyridin (Pyr) liefert mit $Cr(CO)_6$ nur Komplexe des Typs $Pyr_nCr(CO)_{6-n}$, in denen Pyridin über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an Cr gebunden ist. Blockiert man das freie Elektronenpaar durch eine Lewis-Säure, so wird diese bei Umsetzung mit $Cr(CO)_6$ unter Bildung der Pyridin-Komplexe mit Me-N-Bindung abgespalten. Mit N-Methylpyridiniumjodid und $Cr(CO)_6$ erhält man orangerotes, kristallisiertes N-Methylpyridinium-jodo-pentacarbonyl-chromat(0) (I), Fp 78 bis 80 °C. Ebenso ließen sich die entspr. Molybdän- (Fp 86 bis 87 °C) und Wolfram-Verbindung (Fp 96 °C) herstellen. Erhitzt man I im Hochvakuum auf 130 °C, so bildet sich unter Jodwasserstoff-Abspaltung und Wanderung der Methyl-Gruppe an das benachbarte Kohlenstoff-Atom rotes, kristallisiertes π -Picolin-chrom(0)-tricarbonyl in geringer Ausbeute. (Chem. Ber. 93, 1156 [1960]).—Ko. (Rd 287)

Bei Ultrahochvakuumarbeiten stört die Durchlässigkeit des Glases für atmosphärisches He und für H_2 ; die Größe der Behälter und die Ausheiztemperaturen sind beschränkt. Es werden deshalb Mehrschichtmaterialien vorgeschlagen. Eine Eisenmembran ist zwar für H_2 durchlässig, nach Emailierung war der Diffusionskoeffizient von H_2 aber nicht mehr meßbar; 450 °C Ausheiztemperatur wurden glatt getragen. (H. L. Eschbach, R. Jaechel, Z. Naturforsch. 15a, 268 [1960]).—Hoe. (Rd 262)

Über die Gewinnung von Trinkwasser aus menschlichen Stoffwechselprodukten (Urin, Schweiß, Fäkalien) referierten kürzlich J. J. Konikoff und Mitarb. Die Arbeiten wurden im Hinblick auf längere Flüge in Raumschiffen unternommen, wo die Insassen von

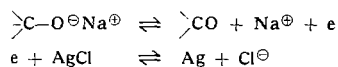
Frischwasser abgeschnitten sind. Untersucht wurden Destillation, Filtration, Gefriertrennung, Ionenaustausch und Dialyse, einzeln und in Kombination miteinander. Diese Methoden erwiesen sich sowohl apparativ als auch in Bezug auf Wasserqualität als erfolglos. Geeignet erscheint hingegen ein „Vakuum-Pyrolyse“-Prozeß; durch Vakuumdestillation erhält man ein Kondensat, das außer den stark flüchtigen Produkten keine Verunreinigungen enthält. Die flüchtigen Produkte werden durch Pyrolyse zerstört und entfernt. Das so gewonnene Wasser war farb- und geruchlos, enthielt keine löslichen Bestandteile und entsprach den hygienischen Vorschriften für Trinkwasser. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 7 T).—Gä. (Rd 235)

Die Bestimmung des Schwefel-Gehaltes von Erdölprodukten ist nach E. C. Schlüter jr., E. P. Parry und G. Matsuyama möglich, indem man den in der Probe enthaltenen Schwefel in Schwefelwasserstoff überführt und dessen Menge dann nach konventionellen Methoden maßanalytisch oder photometrisch bestimmt. Die Umsetzung zu Schwefelwasserstoff geschieht in einem Quarzrohr von 11 mm Durchmesser, das in einer Länge von etwa 17 cm mit Quarzkörnern von etwa 3 mm Durchmesser gefüllt ist, auf deren Oberfläche metallisches Nickel niedergeschlagen wurde, das als Katalysator dient. Die in einem Schiffchen aus Metall befindliche Analysesubstanz wird im Wasserstoff-Strom in die auf etwa 1200 °C beheizte Zone des Reaktionsrohres gebracht, der Gasstrom wird dann bei der gleichen Temperatur über die Katalysatorzone geleitet, wobei der Schwefel in H_2S umgesetzt wird. Die als Folge von Crack-Vorgängen auftretende Kohlenstoff-Abscheidung in der Katalysatorzone kann weitgehend verhindert werden, wenn der Wasserstoff vorher durch eine auf 60–90 °C erhitzte Waschflasche

mit Wasser geleitet wird. Wegen des Wassergasgleichgewichtes werden dann höchstens geringfügige Mengen an C abgeschieden. Es werden bei Einwägen von 0,2 g 97–100 % des vorhandenen Schwefels gefunden; Halogene, Stickstoff, Phosphor oder Arsen stören in den normalerweise vorkommenden Mengen nicht. Es lassen sich S-Gehalte zwischen 10⁻³ % und einigen Prozenten bestimmen. (Analytic. Chem. 32, 413 [1960]).—Bd. (Rd 239)

Die Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes von Fluoriden ist nach G. Goldberg, A. S. Meyer und J. C. White durch Fluorierung dieser Salze möglich. Als Fluorierungsreagens dient KBrF₄, das aus KF und BrF₃ in der Analysenapparatur in relativ einfacher Weise hergestellt wird. Die Apparatur ist im wesentlichen aus Nickel und Teflon hergestellt. Die Analysenproben werden, nachdem man vorher bis auf einen Druck von weniger als 1 Mikron evakuiert hatte, bei 450 °C 2 h mit dem KBrF₄ zur Reaktion gebracht. Der dabei freigesetzte Sauerstoff wird über Kühlfallen in einen aus Glas gefertigten Meßteil gepumpt und dort manometrisch bestimmt. Stickstoff und andere inerte Gase mit niedrigen Kondensations-temperaturen stören. Sind sie vorhanden, so können diese Gase nebeneinander und neben dem Sauerstoff massenspektrographisch bestimmt werden. Das Verfahren wurde angewandt zur Bestimmung von Sauerstoff-Mengen zwischen 0,02 und 10 mg in Fluoriden von Li, Y, Mg, Zr, UO₂, U, Th, Be und Gemischen davon, ferner in HoN, MoS₂ sowie einigen Metallen und Legierungen, z. B. Zr, Mg, Y, U. (Analytic. Chem. 32, 314 [1960]).—Bd. (Rd 238)

Die elektrochemische Entsalzung von Wasser mit porösen Elektroden großer Oberfläche prüfen G. W. Murphy und Mitarb. Sie verwenden als kation-aktive Elektrode eine durch Aufbringen von kolloidalem Graphit auf inertes Trägermaterial hergestellte Elektrode und schalten diese gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Die Graphitelektrode ist jedoch in Bezug auf Kapazität sehr



verbesserungsbedürftig; die Kapazität kann durch kontrollierte, chemische Oberflächenoxydation des Graphits erhöht werden, weiterhin dürfte die Erzeugung saurer Gruppierungen an der Oberfläche, z. B. durch Sulfonierung zweckmäßig sein. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 17 T).—Gä. (Rd 236)

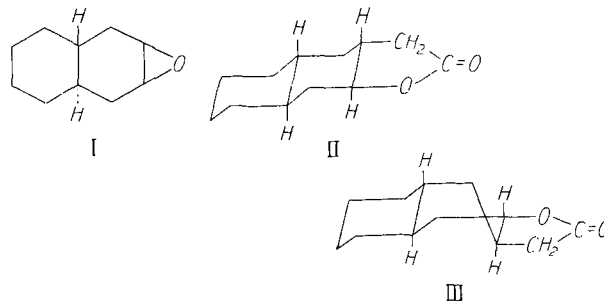
Die Aktivierungsenergie für die Umwandlung einer Sesselform des Cyclohexans in die andere ($I \rightleftharpoons II$) bestimmten F. R. Jensen und Mitarbeiter. Das einbändige Proton-Resonanzspektrum von Cyclohexan in CS₂ (3 M Lösung) verbreitert sich unterhalb -50 °C rasch und spaltet bei -66,5 °C in zwei unvollständig getrennte



Banden auf, die auch bei tieferen Temperaturen (-106 °C) erhalten bleiben. Offenbar ist bei -66,5 °C die Geschwindigkeit der Umwandlung $I \rightleftharpoons II$ so weit gesunken, daß die Lebensdauer beider Sesselformen die Größenordnung $\nu_a - \nu_e$ erreicht (ν_a = Resonanzfrequenz axialer, ν_e = Resonanzfrequenz äquatorialer Protonen). Aus dieser Differenz (27,3 Hz) läßt sich die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 121 \text{ sec}^{-1}$ (-66,5 °C) berechnen und daraus eine freie Aktivierungsenergie von $\Delta F^* = 9,7 \text{ kcal/Mol}$ abschätzen, die etwa auch den Wert von ΔH^* wiedergeben dürfte. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1256 [1960]).—Hg. (Rd 242)

Die Katalyse der Reaktion von Isocyanat- mit Hydroxyl-Gruppen haben J. W. Britain und P. G. Gemeinhardt an der Reaktion von Tolyldiisocyanat (eine Mischung von 2,4- und 2,6-Isomeren im Verhältnis 4:1) mit einem sek. Hydroxyl-Gruppen enthaltenden Polyoxy-propylentriol studiert. Die Reaktion wurde durch die Bestimmung der Gelierungsdauer der Reaktionsmischung verfolgt. Viele Metallverbindungen erwiesen sich als gute Katalysatoren. Die folgenden Verbindungen sind katalytisch wirksam und nach abnehmender Wirksamkeit geordnet: Bi, Pb, Sn, Triäthylendiamin, starke Basen, Ti, Fe, Sb, U, Cd, Co, Th, Al, Hg, Zn, Ni, Trialkylamine, Ce, Mo, Mn, Zr und Trialkylphosphine. Nach derselben Methode wurde die Reaktion von m-Xylylen-diisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat mit demselben Triol untersucht. Hierbei ergab sich eine veränderte Reihenfolge der Aktivität: Bi, Fe, Sn, Pb, Ti, Sb, starke Basen, Co, Zn, Triäthylendiamin, Trialkylamine. Als Grund der unterschiedlichen Aktivität der Katalysatoren nimmt man sterische Hinderung an. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 7 P).—Do. (Rd 267)

Den Enthalpie-Unterschied zwischen Sessel- und Wannenform des Cyclohexans in der Dampfphase bei 25 °C bestimmten W. S. Johnson und Mitarb. zu $5,3 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol}$. Bisher waren dafür Werte zwischen 1,3 und 10,6 kcal/Mol angegeben worden. Ausgehend vom trans-Oktalin-epoxyd (I) synthetisierten sie die beiden trans-syn-trans- und trans-anti-trans-Lactone II und III und



bestimmten den Unterschied der Verbrennungswärmen zu $5,5 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol}$, die Differenz der Verdampfungswärmen zu $0,2 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol}$, woraus sich die angegebene Enthalpie-Differenz errechnet. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1255 [1960]).—Hg. (Rd 241)

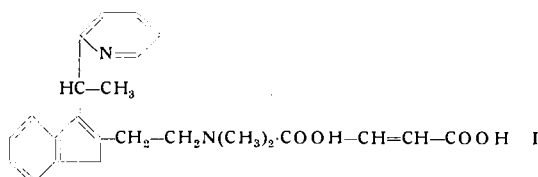
Eine neue Synthese von 1,1-Dihalogen-olefinen entwickelten A. J. Speziale, G. J. Marco und K. W. Ratts. Triphenylphosphin (I) reagiert mit Dichlorcarben zu Triphenylphosphin-dichlormethylen (II), wenn man eine Suspension von I und K-tert. butylat in Pentan bei 0–5 °C mit Chloroform versetzt. II ist eine goldgelbe, feste Substanz. Versuche, es zu reinigen, ergaben nur Triphenylphosphinoxid neben bisher nicht identifizierten Produkten. Mit Ketonen (z. B. Benzophenon) reagiert II in Pentan/Äther zu 1,1-Dihalogen-olefinen (z. B. 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthen, Ausbeute 46 %). (J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 [1960]).—Hg. (Rd 240)

Neue nucleophile Additionen an Fluorolefine fanden D. C. England, L. R. Melby, M. A. Dietrich und R. V. Lindsey jr. Verschiedene mehrwertige Alkohole, Phenole, Oxime, schwach basische Amine und Amide lagern sich in Gegenwart katalytischer Mengen ihrer Alkalisalze unter milden Druck- und Temperaturbedingungen an Tetrafluor-äthylen an, wobei Dimethylformamid und/oder Dioxan als Lösungsmittel die Reaktion erheblich erleichtern und in vielen Fällen einen exothermen Verlauf herbeiführen. Beispiele: Pentaerythrit \rightarrow $\text{C}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H})_4$, Ausbeute 65 %; 1,6-Dihydroxy-naphthalin \rightarrow $1,6-(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{C}_{10}\text{H}_6$, 68 %; Acetophenon-oxim \rightarrow $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, 50 %; Diphenylamin \rightarrow $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, 63 %; Acetanilid \rightarrow $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COCH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, 51 %. Durch Addition stark basischer sek. Amine an Tetrafluor-äthylen hergestellte α,α -Difluoramine reagieren leicht mit HCN unter Bildung der α,α -Dicyan-amine, $\text{HCF}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Na-Derivate von monosubstituierten Acetylenen, Phenylacetonitril und Malonsäurediäthylester reagieren mit Tetrafluor-äthylen zu disubstituierten Difluoräthylenen. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 63 O).—Ma. (Rd 258a)

Eine Analyse der flüchtigen Bestandteile von geröstetem, von angebrühtem sowie von grünem Kaffee hat J. W. Rhoades ausgeführt. Zur Untersuchung wurden Kaffeesorten vier verschiedener Provenienzen herangezogen. Folgende Carbonyl-Verbindungen wurden identifiziert: Acet-, Propion-, Butyr-, Isobutyr- und -valeraldehyd, Aceton, Methyl-äthylketon, Diacetyl, Acetyl-propionyl und Methylformiat; die Alkohole Methanol und Äthanol. Ferner H₂S, H₂CSH, H₃CSCH₃, Isopren, Furan und Methylfuran. Die Konzentration der meisten dieser Verbindungen nimmt mit steigender Rösttemperatur zu (Ausnahmen H₂S, Max. bei 190 °C; Acetylpropionyl und Methylformiat. Max. bei 220 °C). Bis auf Isopren, Methylformiat und Acetyl-Propionyl finden sich diese Verbindungen auch in grünem Kaffee. In angebrühtem Kaffee fehlen die Verbindungen Isopren und Butyraldehyd, die nur in verschwindender Konzentration vorliegen. Die Konzentration dieser Verbindungen in angebrühtem Kaffee liegt im Bereich von 0,001 bis 1–2 mg/l. (J. Agric. Food Chem. 8, 136 [1960]).—Gä. (Rd 237)

Substituierte Indene, eine neue Klasse hochaktiver Antihistamine. C. F. Huebner, E. Donoghue, P. Wenk, E. Sury und J. A. Nelson synthetisierten eine große Anzahl substituierter Indene, von denen 2-[1-[-2-(2-Dimethylaminoäthyl)-3-indenyl]-äthyl]-pyridin-maleat (I) im Tierversuch die höchste bisher beobachtete Antihistamin-Wirkung zeigte. Die Versuchsergebnisse beim Menschen waren gleichartig. Die Synthese geht aus vom Na-Derivat von Diäthyl-benzylmalonat, das mit Dimethylamino-äthylchlorid alky-

liert wird. Das resultierende Malonat wird zur Säure hydrolysiert, decarboxyliert und mit Polyphosphorsäure zu 2-(2-Dimethyl-aminoäthyl)-indanon-1 cyclisiert; Ausbeute bis hierher über 90 %.



Man läßt Phenyl-lithium auf 2-Äthylpyridin einwirken und das Indanon damit reagieren. Der Aminoalkohol wird nicht isoliert; man dehydriert durch Erwärmen mit verd. Säure und erhält I. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 33 N). —Au. (Rd 233)

5-Aryl-mercaptopyrimidine als blutdrucksenkende Mittel wurden von B. Roth, K. Colville und G. H. Hitchings untersucht. Einige Verbindungen zeigten im Tierversuch beachtliche hypotensive Wirkung. 2-Amino-4-alkylamino-alkylamino-Derivate zeigten größte Wirksamkeit. Die Substanzen besitzen keine ganglienblockierende Eigenschaften. Zur Herstellung läßt man 5-Brom-isocytosin und 5-Brom-uracil bei 150 °C in Äthylenglykol mit Arylmercaptanen reagieren und erhält 5-Aryl-mercaptopyrimidine in 40–50-proz. Ausbeute. Als Nebenprodukte treten die Disulfide des Mercaptans und Pyrimidine, die nicht in 5-Stellung substituiert sind, auf. Die entsprechenden 2-Amino-, 2-Dialkylamino- oder 2-Mercapto-4-hydroxy-5-aryl-mercaptopyrimidine können auch durch Kondensierung von Guanidinen oder Thioharnstoff mit α -Alkoxy-methylen-mercapto-essigestern hergestellt werden. Chlorierung und Aminierung der Hydroxypyrimidine ergibt die Alkylamino-Derivate. 4-Amino-5-arylmercapto-pyrimidine erhält man durch Kondensieren von Arylmercapto-acetonitrilen mit Formamid bei 180 °C (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 32 N). —Au. (Rd 234)

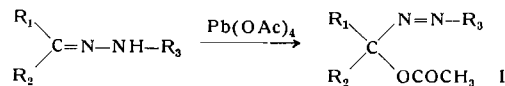
Ferrimycine und Ferrioxamine sind zwei neue Gruppen eisen-haltiger Wirkstoffe, die von H. Bickel, E. Gümman, W. Keller-Schierlein, V. Prelog, E. Vischer, A. Weltstein und H. Zühner aus Actinomyceten isoliert wurden. Die ersteren sind in vitro wie in vivo gegen gram-positive Mikroorganismen wirksam und werden mit den bereits bekannten Fe-haltigen Antibiotica, wie Grisein, Albomycin δ_1 und δ_2 , usw. zur Gruppe der Sideromycine zusammengefaßt. Diese sind durch hohe Resistenzbildungsrate und gekreuzte Resistenz untereinander ausgezeichnet und werden durch die Gruppe der Ferrioxamine in vitro und in vivo stark antagonistisch beeinflusst. Letztere besitzen für eine Reihe von Mikroorganismen ausgesprochene Wuchsstoffeigenschaften und werden mit bereits beschriebenen Fe-haltigen oder Fe-bindenden Verbindungen von Wuchsstoffcharakter für Mikroorganismen, wie Ferrichrom, Coprogen, Terregens-Faktor zur Gruppe der Sideramine zusammengefaßt. Das aus *Streptomyces griseoflavus* isolierte Ferrimycin A hat bei vergleichbarer therapeutischer Breite im Tierversuch die 10–50-fache Wirksamkeit des Penicillins. Als Hydrolysenprodukte wurden NH₃, Bernsteinsäure, 1-Amino-5-hydroxylaminopentan, 8-Aminovaleriansäure, Cadaverin und Prolin identifiziert und ähnliche Spaltprodukte auch aus Ferrioxamin B (aus *S. pilosus*) erhalten. Das dreiwertige Eisen liegt in Ferrimycin A und Ferrioxamin B offenbar als Hydroxamsäure-Chelat vor. (Experientia 16, 129 [1960]). —Ma. (Rd 253)

Glycin als Artefact bei der Hydrolyse biologischen Materials beobachtete C. M. Lyman. Bei der alkalischen Hydrolyse gehen Serin und Threonin z. T. in Glycin über; das Ausmaß dieser Umwandlung hängt von der Basenkonzentration ab. Bei der Hydrolyse mit kochender Säure spalten Adenin und — weniger stark — Guanin und Xanthin Glycin ab. Dies läßt sich vermeiden, wenn man mit 6 N HCl bei 60 °C hydrolysiert (drei Wochen schütteln) oder die Nucleinsäuren vor der Hydrolyse entfernt. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 19 C). —Hg. (Rd 243)

Die Alkylierung von Thiophenolen untersuchte R. J. Laufer. Bei der Umsetzung von Thiophenolen mit Äthylen, Propylen, Buten-(1), Buten-(2), Penten-(1), Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclopropan entstehen o-Alkyl-thiophenole, 2,6-Dialkyl-thiophenole und Alkyl-arylsulfide. m-Alkylierung findet nicht statt, p-Substitution geringfügig oder überhaupt nicht. AlCl₃ und andere Lewis-Säuren katalysieren die Reaktion. Optimale Ausbeuten werden bei <30 °C erhalten. Selbst bei –70 °C verläuft die Reaktion noch rasch. Propylen gibt die besten, Cyclohexen die schlechtesten Ausbeuten. Cyclopropan liefert n-Propyl-Derivate. Die hohe Ortho-Selektivität deutet auf einen anderen Mechanismus als bei der Friedel-Crafts-Alkylierung aromatischer Verbindungen hin. Die Ortho-alkylierung verläuft wahrscheinlich über einen Thiol-Olefin-Komplex ohne ionische Zwischenstufe. Eine solche könnte jedoch

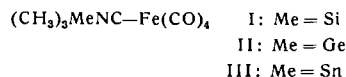
Ursache für die Bildung von Sulfiden und p-alkylierten Produkten sein. Alle untersuchten o-Alkyl- und 2,6-Dialkylthiophenole zeigen die typischen Reaktionen aromatischer Thiole. Sie weisen, abgesehen von o-Äthylthiophenol, nicht den typischen Mercaptan-Geruch auf. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 61 O). —Ma. (Rd 257a)

Die Synthese von Azo-acetaten, einer neuen Verbindungsklasse, gelang D. C. Iffland, L. Salisbury und W. R. Schafer. Analog wie Ketoxime mit Pb-Tetraacetat unter Bildung von Nitroso-acetaten reagieren, geben Ketohydrazone entsprechend Azo-acetate (I). 11 Hydrazone aus aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Ketonen und prim. sek. oder tert. Alkyl- bzw. Aryl-hydrazinen wurden umgesetzt. Die Reaktion verläuft rasch bei 0–5 °C in Methylenchlorid-Lösung, etwas langsamer in Benzol oder Essigsäure (Ausbeuten 65–85 %). Alkalische Hydrolyse der Azo-acetate in wäßrigem Methanol gibt quantitativ Essigsäure, das Keton



R_1R_2CO , N₂ und den Kohlenwasserstoff R_3H . Diese basenkatalysierte Hydrolysenreaktion stellt ein zweckmäßiges Verfahren zur Herstellung des Carbanions $:R_3^-$ dar. Die UV-Spektren stehen mit der angenommenen Konstitution von I in Einklang. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 13 O). —Ma. (Rd 256)

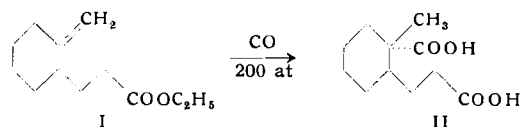
Trimethylsilyl-isonitril-eisen-tetracarbonyl (I) stellten D. Seyferth und N. Kahlen dar: Trimethyl-cyanosilan wurde mit der äquivalenten Menge $Fe(CO)_5$ 22 h auf 65 °C erwärmt; nach Aufarbeiten hinterblieb I, gelbe Kristalle vom Fp 47 bis 48 °C, in 93 % Ausbeute. Analog wurde die Germanium-Verbindung (II, gelbe Kristalle, Fp 69 bis 70 °C, Ausb. 69 %) erhalten. Dagegen entstand



die Zinn-Verbindung (III) nur in sehr geringer Ausbeute neben größeren Mengen eines nichtflüchtigen, braunroten Öls. Die Bildung der Isonitril-Verbindungen beweist das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen Cyanid- und Isocyanid-Form bei Trimethyl-cyanosilan bzw. Trimethyl-cyanogerman. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1080 [1960]). —Ko. (Rd 274)

Pentafluorpyridin erhielten J. Burdon und Mitarb. durch Pyrolyse von Undecafluor-piperidin bei 560 °C in einem mit Nickel-Draht gefüllten Nickel-Rohr im Stickstoff-Strom. Gas-chromatographisch ließen sich mindestens vier Komponenten im Pyrolysat nachweisen. Aus 5 g Pyrolysat konnten 0,5 g Pentafluorpyridin isoliert werden. Die Verbindung ($n_D^{20} = 1,3834$, $\lambda_{max} = 254 m\mu$, $\epsilon = 2700$ in Äthanol) siedet bei 84 °C, ist farblos und fast geruchlos, mischt sich nicht mit Wasser, ist aber in organischen Lösungsmitteln löslich. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften und bildet weder ein Hydrochlorid noch ein Pikrat. (Nature [London] 186, 231 [1960]). —Hg. (Rd 251)

Eine stereospezifische Addition von CO beobachteten G. Stork und M. Bersohn. 2-Methylen-cyclohexyl-propionsäure-äthylester (I) ergab mit konz. H₂SO₄ unter 200 atm Kohlenoxyd-Druck bei 20 °C trans-(2-Methyl-2-carboxy-cyclohexyl)-propionsäure (II) in 80 % Ausbeute. II ist als mögliche Vorstufe zur Synthese des C/D-Ringsystems in Steroiden von Bedeutung. Die Reaktion erscheint



von allgemeiner Natur für Systeme, die Carbonium-Ionen enthalten. Tert. Halogenide werden in Gegenwart von LiClO₄ in Pyridin in tert. Carbonsäuren übergeführt. Ausgehend von dem stabilen Tropylium-Ion erhielt man in 10 % Ausb. das Acylbromid mit CO von Atmosphärendruck. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1262 [1960]). —Se. (Rd 275)

Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel zur Herstellung aliphatischer Nitrile aus Alkylchloriden empfehlen R. A. Smiley und C. Arnold. Während diese Umsetzung in den bisher verwendeten Lösungsmitteln meist sehr lange Reaktionszeiten erfordert und bei sek. Alkylchloriden mäßige Ausbeuten liefert, verläuft die Reaktion in Dimethylsulfoxyd durchwegs sehr rasch und mit recht guten Ausbeuten. Beispiele: 1,2-Dichloräthan \rightarrow Bernsteinsäuredinitril, Kp_{3,4} 114 °C, Reaktionszeit 20 min, Ausbeute 56 %; 1,3-Dichlorpropan \rightarrow Glutarsäuredinitril, Kp_{1,5} 101–102 °C, 30 min, 67 %; 1,4-Dichlorbutan \rightarrow Adipinsäuredinitril, Kp_{0,7} 115 °C, 30 min,

88 %; 1,5-Dichlorpentan \rightarrow Pimelinsäuredinitril, K_{p1} 149 °C, 30 min, 75 %; 1-Chlorbutan \rightarrow Valeronitril, K_{p1} 139 °C, 20 min, 93 %; 1-Chlorpentan \rightarrow Capronitril, K_{p48} 80 °C, 20 min, 97 %; 1-Chlorhexan \rightarrow Heptannitril, K_{p50} 96–97 °C, 20 min, 91 %; 1-Chlordecan \rightarrow Undecannitril, $K_{p1,2}$ 87–88 °C, 20 min, 94 %; 2-Chlorbutan \rightarrow 2-Cyanbutan, $K_{p125-126}$ °, 180 min, 69 %; 2-Chloroctan \rightarrow 2-Cyanoctan, K_{p12} 88 °C, 60 min, 70 %. (J. org. Chemistry 25, 257 [1960]). —Ma. (Rd 257)

Anstieg des Atombomben- ^{14}C in Dänemark. Messungen des ^{14}C -Gehaltes von Getreidekörnern der Jahre 1956–1959 durch H. Tauber ergaben für die beiden letzten Jahre einen beträchtlich steileren Aktivitätsanstieg als zuvor. Im Sommer 1959 lag der ^{14}C -Gehalt mehr als 30 % über dem natürlichen. Offenbar ist der Anstieg in

Dänemark stärker als in niedrigeren Breiten (z. B. auf der Breite von New York, Messungen von W. S. Broecker¹⁾), was auf die russischen Atombomben-Versuche in den Jahren 1957 und 1958 zurückgeführt wird. Es gibt jedoch auch Hinweise darauf, daß Atombomben- ^{14}C wie ^{90}Sr und andere Spaltprodukte ganz allgemein vorzugsweise in höheren Breiten von der Stratosphäre in die Troposphäre gelangt und sich aus diesem Grunde ein Gefälle in der ^{14}C -Aktivität von hoher zu niedriger geographischer Breite ergibt. Wenn letzteres zutrifft, ist auch eine schwache Breitenabhängigkeit im natürlichen ^{14}C -Gehalt zu erwarten, denn auch der von der kosmischen Strahlung erzeugte Radiokohlenstoff kommt aus der Stratosphäre. (Science [Washington] 131, 921 [1960]). —Mü. (Rd 278)

¹⁾ Science [Washington] 130, 309 [1959].

Literatur

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Band XI/2: Spezielle chemische Methoden. Stickstoff-Verbindungen II (Umwandlung von Aminen), Stickstoff-Verbindungen III. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1958. 4. Aufl., herausgeg. von Eugen Müller. XLVIII, 840 S., 8 Abb., geb. DM 155.—.

Inhalt: Methoden zur Umwandlung von Aminen (S. 1–221). — 1,2- und 1,3-Alkylenimine. — Aminosäuren und ihre Derivate (S. 269–510). — Lactame. — Quartäre Ammoniumverbindungen. — Stickstoff-Schwefel-Verbindungen.

Das umfangreiche Kapitel über Aminosäuren (240 Seiten) zeigt, wie weit die Biochemie in das vorliegende Werk einbezogen werden soll und welche speziellere Bedeutung damit dem Houben-Weyl-Müller auch für biochemische Institute und Laboratorien zukommt. (Beim Erscheinen der 3. Auflage gab es noch kaum eine Trennung von Biochemie und organischer Chemie). Peptide und Proteine stehen allerdings noch aus. Die natürlich vorkommenden Aminosäuren, auch die sehr seltenen, sind erfreulicherweise alle erfaßt worden. Zur Nachahmung in kommenden Bänden empfohlen sei die Literaturtabelle (S. 320), die zur Synthese bzw. Isolierung der einzelnen Aminosäuren die betreffenden Vorschriften in „Organic Syntheses“ und in „Biochemical Preparations“ zitiert. Der Wert derartiger Tabellen besteht u. a. darin, daß man auch dann, wenn die gesuchte Verbindung darin nicht vorkommt, leicht verwandte Beispiele finden wird, an die man sich anlehnen kann. Dankbar empfindet man die Sorgfalt, die auf viele weitere Tabellen, nicht nur bei den Aminosäuren, sondern auch den Umsetzungen der Amine (Reaktion mit salpetriger Säure, Amidinbildung usw.) verwandt worden ist.

Als Schreibweise offiziell ist Pb(II)-chlorid, Eisen(III)-salz usw. [nicht: Pb-(II)-chlorid, Eisen-(III)-salz usw.]. Die Präfixe D-, L- und DL- hätten bei den Aminosäuren, deren sterische Verhältnisse geklärt sind, den Vorzug vor d-, l- und d,l- verdient. Die s-, R-Nomenklatur für optisch aktive Verbindungen sollte in späteren Bänden auch Berücksichtigung finden. Die d-Glukosaminsäure [besser: D-Glucosaminsäure] ist durch die Lage der Substituenten am C-Atom 5 sterisch festgelegt. Der auf dem Titelblatt erscheinende Name L. Birkofer [richtig: L. Birkofer] stellt offenbar besondere Anforderungen an die Setzer. Wie groß die Sorgfalt der Herausgeber auch in derartigen Dingen ist, erkennt man daran, daß dem vorliegenden Band eine 4-seitige Liste kleiner Berichtigungen zu XI/1 und XI/2 beigelegt ist. Richard Kuhn [NB 662]

Analytical Chemistry of Polymers, Teil I, von G. M. Kline, Reihe: High Polymers. Bd. 12. Interscience Publishers, New York-London 1959. 1. Aufl., XVIII, 666 S., geb. \$ 16.50.

Das Buch ist eine Gemeinschaftsarbeit von 26 Autoren, fast alle in industrieller Stellung, die jeweils monographieartig über folgende Stoffklassen schrieben: Acrylkunststoffe (16 S.), Alkyde (32), Aminoharze (48), Cellulose-Derivate (26), Epoxyharze (43), Äthylen- und Fluoräthylen-Polymere (32), Furanharze (24), Naturharze (18), Phenolharze (34), Polyamide (22), Polyester (14), Proteine (34), Gummi (18), Silicone (33), Styrolmonomere und -Polymere (50), Vinylpolymere und -Copolymere (40), Ionenaustauscherharze (42), Weichmacher (26), synthetische und natürliche Fasern (42), trocknende Öle (30). Der Begriff „Analyse“ wurde sehr unterschiedlich aufgefaßt: neben Kapiteln, in denen nur chemische und physikalische Analysenverfahren geschildert sind (Gummi), finden sich solche mit manchmal etwas abschweifenden Schilderungen technologischer Prüfmethoden (Vinyl- und Phenolharze). Eine kritische Diskussion der beschriebenen Verfahren

fehlt häufig. Dem Umfange nach entschieden zu schlecht weggekommen ist das Kapitel über Acrylharze. Neuere europäische Literatur ist meist nur sehr lückenhaft zitiert (Öle: Neuere Arbeiten von H. P. Kaufmann). Ausgezeichnet sind u. a. die Abschnitte über Silicone und über Fasern. Trotz der — manchmal vielleicht unvermeidlichen — Mängel ist das Buch für analytische Laboratorien unentbehrlich. D. Hummel-Köln [NB 666]

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts, von K. Denbigh. Übersetzt von H. J. Oel. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1959. 1. Aufl., XVIII, 474 S., 47 Abb., 15 Tab., geb. DM 50.—.

Das Buch behandelt die Thermodynamik und Statistik für Chemiker und Chemie-Ingenieure und wendet sich vornehmlich an Leser, die mit den einfachsten Begriffen der Thermodynamik bereits ein wenig vertraut sind. Der Ausdruck „Gleichgewicht“ im Titel soll dabei darauf hinweisen, daß auf die Darstellung einer Thermodynamik von irreversiblen Vorgängen weitgehend verzichtet wird, wenn auch gelegentlich Hinweise vorhanden sind und vor allem das letzte Kapitel über die chemische Kinetik etwas eingehender die praktische Seite spezieller Nicht-Gleichgewichtszustände vom thermodynamischen Standpunkt behandelt. Daneben enthält das Buch soviel von der Statistik, daß die Ermittlung einfacher thermodynamischer Funktionen auf Grund molekularer Daten möglich wird.

Nach einer expliziten Darstellung der Grundlagen der Thermodynamik folgt der Hauptteil des Buches, der mit großer Ausführlichkeit spezielle Systeme und Probleme behandelt, die in der Praxis des Chemikers und Ingenieurs auftreten. Hier sind neben den eigentlichen Reaktionsgleichgewichten vor allem die für die Destillationstechnik so wichtigen Dampfgleichgewichte über flüssigen Mischungen zu erwähnen. Die thermodynamische Behandlung wird dabei unter Berücksichtigung der Realitätseffekte soweit durchgeführt, wie dies heute möglich und für die Praxis zweckmäßig ist; dasselbe gilt von der Behandlung der Elektrolyte und derjenigen Teile der Elektrochemie, die aufs Gleichgewicht Bezug nehmen.

Die statistischen Teile des Buches behandeln nur die idealen Gase und Festkörper, während dagegen von den Flüssigkeiten nur die molekular-statistischen Betrachtungen über Mischungen gebracht werden. Die zahlreichen Aufgaben, deren Lösungen im Anhang des Buches gegeben werden, verdienen besonders hervorgehoben zu werden und erhöhen den Gebrauchswert des Buches. Einige — wahrscheinlich nur in der Übersetzung vorhandene — Druckfehler oder mißverständliche Formulierungen an entscheidenden Stellen bereiten wohl nur dem nichtversierten Leser Schwierigkeiten. Kl. Schäfer [NB 668]

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.

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 04655516 chemieverl whh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg