

Die Daten der Reaktion $n \text{WO}_3(\text{fest}) + n \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} \rightleftharpoons n \text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{gas})$ wurden zwischen 900 und 1100 °C neu bestimmt zu

$$\begin{aligned} K_P^{900^\circ\text{C}} &= 4,7 \cdot 10^{-4} & K_P^{1000^\circ\text{C}} &= 1,7 \cdot 10^{-3} \\ K_P^{950^\circ\text{C}} &= 9,3 \cdot 10^{-4} & K_P^{1050^\circ\text{C}} &= 3,3 \cdot 10^{-3} \\ K_P^{1100^\circ\text{C}} &= 5,5 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Die Reaktionsenthalpie und -entropie der heterogenen Reaktion wurden gemessen zu $\Delta H = 43,7 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S = 18,5 \text{ Cl/Mol}$. Die Werte für die analoge homogene Reaktion berechnen sich zu $\Delta H = -54,3 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S = -38,5 \text{ Cl/Mol}$.

Es konnte gezeigt werden, daß TeO_2 oberhalb 600 °C sich mit Wasserdampf in entsprechender Weise umsetzt.

$$K_P^{800^\circ\text{C}} = 6,7 \cdot 10^{-5}; \quad K_P^{850^\circ\text{C}} = 1,7 \cdot 10^{-4}; \quad K_P^{700^\circ\text{C}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

Im gemessenen Temperaturbereich folgt für die heterogene Reaktion: $\Delta H = 31,6 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta S = 25,0 \text{ Cl/Mol}$. Für die homogene Reaktion berechnet sich: $\Delta H = -23,3 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta S = -23,8 \text{ Cl/Mol}$.

Aus Transportversuchen am MoO_3 geht hervor, daß auch dieses Oxyd oberhalb 600 °C in der oben angegebenen Weise reagiert. Die thermochemischen Daten dieser Reaktion werden zur Zeit ermittelt.

Auf Grund der Reaktionsenthalpien der homogenen Reaktionen^{2,4,5}) kann das Produkt kein Hydrat sein, sondern muß als gasförmiges Hydroxyd vorliegen. [VB 372]

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

am 18. Juli 1960 in Tübingen

TH. FÖRSTER, Stuttgart: Der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens.

Vor einigen Jahren ist über einen Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens berichtet worden⁶⁾, der in den verschiedensten Lösungsmitteln an Stelle der sonst allgemein auftretenden Konzentrationslöschung zu beobachten ist. Er wurde durch die Bildung fluoreszenzfähiger Dimerer gedeutet, die nur im angeregten Zustand existenzfähig sind und aus je einem angeregten und einem unangeregten Pyrenmolekül entstehen.

Von E. Döller ist jetzt in unserem Institut dieser Konzentrationsumschlag in Paraffinöl bis zu höheren Temperaturen verfolgt worden, wo die Dimeren unter Bildung angeregter Monomerer wieder dissoziieren. Unter Berücksichtigung der Temperaturlöschung wurden die Aktivierungsenergien der Assoziation und der Dissoziation in diesem Lösungsmittel zu 6,5 bzw. 15,5 kcal/mol ermittelt, woraus sich eine Bildungsenthalpie des angeregten Dimers von -9,0 kcal/mol ergibt. Untersuchungen an substituierten

⁶⁾ Th. Förster u. K. Kasper, Z. Elektrochem. 59, 976 [1955].

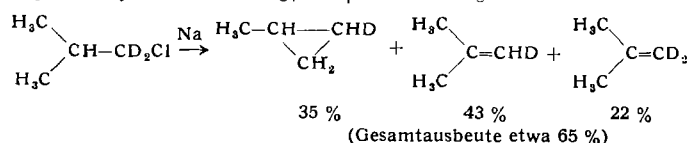
ten Pyrenen, bei denen der Konzentrationsumschlag ebenfalls mehr oder weniger deutlich auftritt, gestatten Schlüsse auf die Bindungsverhältnisse des angeregten Dimers. Die Bindung beruht hiernach auf der starken Resonanzwechselwirkung zwischen den $^1\text{L}_a$ -Zuständen, die bei Pyren nur wenig oberhalb der tieferen $^1\text{L}_b$ -Anregungszustände liegen. Das Auftreten der Fluoreszenz der Dimeren beruht ferner auf dem außerordentlich großen Unterschied der Oszillatorenstärken der $^1\text{L}_a$ - und $^1\text{L}_b$ -Übergänge von Pyren. Beobachtungen an anderen Aromaten deuten daraufhin, daß auch bei der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz und bei gewissen photochemischen Reaktionen ähnliche Anregungszustände von Dimeren beteiligt sind. [VB 369]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 21. Juli 1960 in Mainz

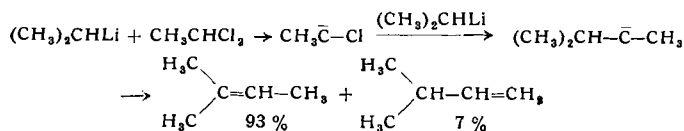
W. KIRMSE, Mainz: Neues über Carbene.

Die Umsetzung primärer Alkylchloride mit Na oder K (nicht Li) liefert Alkyl-cyclopropane, neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Mit Isobutylchlorid, dessen α -Wasserstoff durch Tritium oder Deuterium ersetzt war, zeigte sich, daß Methyl-cyclopropan ausschließlich durch α -Eliminierung und Einschlebung des Carbens zwischen die γ -C-H-Bindungen entsteht. Bei der Bildung von Isobutylen konkurrieren α -Eliminierung (gefolgt von Hydridverschiebung) und β -Eliminierung:



Der Isotopeneffekt der α -Eliminierung ($k_H/k_t = 1,9 \pm 0,2$) ist wesentlich kleiner als jener der β -Eliminierung (etwa 15). Ausgehend von (+)-1-Chlor-2-methylbutan wurde neben 2-Methylbuten-(1) und Äthyl-cyclopropan optisch aktives trans-1,2-Dimethylcyclopropan erhalten (mit bemerkenswert hohem $[\alpha]_D^{20} = -45 \pm 2^\circ$).

Bei sek. Alkylchloriden steht auch mit Na und K die β -Eliminierung im Vordergrund. Dialkylcarbene sind jedoch, wie Alkylcarbene, aus Li-alkylen und gem. Dichloriden zugänglich, z. B.:



Bei diesen Reaktionen entsteht nur wenig Vinylchlorid, und zwar durch β -Eliminierung (Versuche mit 1-Deutero-1,1-dichloräthan). Methylchlorcarben ist also nicht zur Hydridverschiebung befähigt. [VB 366]

Rundschau

pH-Messungen bei tiefen Temperaturen (bis herunter zu -30 °C) gelangen L. van den Berg. Als Bezugselektrode wird eine Kalomелеlektrode verwendet, die an Stelle der wäßrigen KCl-Lösung eine gesättigte Lösung von KCl in einem Gemisch von 40–60 Gewichtsteilen Wasser mit 60–40 Gewichtsteilen Glycerin oder Äthylenglykol enthält. Das Potential solcher Kalomелеlektroden unterscheidet sich zwischen -10 und +40 °C nicht sehr vom Potential der üblichen Kalomелеlektrode. Auch unterhalb -10 °C, war das Potential über längere Zeit konstant und reproduzierbar. Die aus einem pH-empfindlichen Glas hergestellten Elektroden enthalten an Stelle einer Pufferlösung Quecksilber. Wegen der erheblichen Zunahme des Widerstandes der Glasmembran mit abnehmender Temperatur muß die Oberfläche der Elektrode auf etwa 10 cm² vergrößert werden, wenn bei -25 bis -30 °C gemessen werden soll, während oberhalb -10 °C eine Elektrodenoberfläche von etwa 0,9 cm² genügt. (Analytic. Chem. 32, 628 [1960]). —Bd. (Rd 390)

Maßanalytische Bestimmungen in Salzschnmelzen mit Salzschnmelzen als Maßflüssigkeit lassen sich thermometrisch indizieren, wie J. Jordan und Mitarbb. fanden. Am Beispiel der Titration von 10⁻³ m bis 10⁻⁴ m Alkalichlorid-Lösungen in einer Alkalinitrat-Schnmelze (Eutektikum KNO₃-LiNO₃, Fp 132 °C) mit etwa 1 m AgNO₃-Lösungen in der gleichen Alkalinitrat-Schnmelze wird gezeigt, daß der Wärmeeffekt solcher Umsetzungen unter adiabatischen Bedingungen ausreicht, um mit Hilfe eines Thermistors den Äquivalenzpunkt der AgCl-Bildung mit annehmbarer Genauigkeit zu ermitteln (mittlerer Fehler des Mittels: 2%). Die beschriebene

Apparatur gestattet es auch, Reaktionswärmen, die Löslichkeit der ausgefallenen Salze in Salzschnmelzen und Solvatationseffekte in Salzschnmelzen zu untersuchen. (Analytic. Chem. 32, 651 [1960]). —Bd. (Rd 391)

Strahlungsalter von Eisenmeteoriten. O. A. Schaeffer und D. E. Fisher berichten über die Edelgasgehalte und deren Nuklid-Verhältnisse in 19 Eisenmeteoriten. Die Nuklide bilden sich durch Kernreaktionen, die durch energiereiche kosmische Strahlungspartikel ausgelöst werden. Man darf annehmen, daß die Strahlung über Raum und Zeit konstant ist. Die Konzentration der Nuklide im Meteoriten hängt von der Eindringtiefe der kosmischen Strahlung ab. Aus dem Verhältnis der Bildungsrate eines Radionuklids zur Menge eines stabilen Tochterkernes (Edelgas) läßt sich ein „Strahlungsalter“ ableiten. Da das aber oft auf technische Schwierigkeiten stößt, wurde daran gedacht, die Produktionsraten aus den massenspektrometrisch gemessenen Edelgas-Isotopen-Verhältnissen zu gewinnen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß z. B. He auch durch nieder-energetische (sekundäre) kosmische Partikel gebildet wird, während z. B. Ne-Kerne nur durch energiereiche Kernreaktionen entstehen. Die Bildungsrate von ³He kann nach diesen Überlegungen gleich dem Mengenverhältnis mal dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte gesetzt werden: (³He/⁴He) · ($\sigma^{38}\text{Ar}/\sigma^{39}\text{Ar}$). Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte läßt sich durch Beschuß von Eisen mit hoch-energetischen Protonen bestimmen; dieses Verhältnis erweist sich als relativ wenig abhängig von der Energie und der Eindringtiefe. Aus den

bisher vorliegenden Untersuchungen ist zu entnehmen, daß die ^3He -Verhältnisse recht konstant sind. Es werden Strahlungs-Alter zwischen $100 \cdot 10^6$ und $2000 \cdot 10^6$ Jahren errechnet, wobei die meisten Werte zwischen $100 \cdot 10^6$ und $200 \cdot 10^6$ Jahren liegen. Die Autoren vertreten die Ansicht, daß diese recht unterschiedlichen Strahlungs-Alter durch wiederholt stattgefunden Kollisionen von Planetoiden zu erklären sind. (Nature [London] 186, 1040 [1960]). — Mz. (Rd 394)

Der Einfluß des Wirtsgitters auf die paramagnetischen Resonanzspektren von Wasserstoff-Atomen in Edelgasen bei tiefen Temperaturen untersuchten S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, C. K. Jen sowie F. J. Adrian. Wasserstoff-Atome zeigen ein Dublett mit einer Trennung bei etwa 500 Gauß. Die Stärke der Dublettaufspaltungen hängt vom Edelgas ab und bei Argon, Krypton und Xenon beobachtet man zusätzliche Feinstrukturen: Die Wechselwirkung mit den Gitteratomen kann als *van der Waalsche* betrachtet werden, wenn die Abstände groß genug sind, während bei kleineren Abständen Austauschwechselwirkungen eintreten, die die Spin-Bahnkopplung und somit die Feinstruktur des Spektrums stark beeinflusst. Bei kleineren Abständen ist auch mit einer Wechselwirkung mit den Kernspins der Wirtsgitter zu rechnen. Dies ist beim Xenon der Fall, wo man eine Feinstruktur beobachtet, die darauf zurückzuführen ist. Da die Edelgase kubisch flächenzentrierte Gitter bilden und die Wasserstoff-Atome wahrscheinlich Gitterplätze besetzen, kommen dafür — in der Reihenfolge abnehmender Abstände — flächenzentrierte, oktaedrische und tetraedrische in Betracht. Die Beobachtungen lassen sich damit deuten, daß die H-Atome oktaedrische Gitterplätze besetzen. (J. chem. Physics 32, 963, 972 [1960]). — Wo. (Rd 350)

Elektronen-Kleinwinkelreflexe nahmen H. Mahl und W. Weitsch mit Hilfe eines für die Kleinwinkeltechnik adaptierten Elektronenmikroskops auf. Die effektive Kameralänge wurde durch eine Vergrößerungslinse auf etwa 4 m gebracht, der Primärfleck besaß im Endbild einen Durchmesser von etwa 0,25 mm. Beispielsweise wurden an einer nicht orientierten TiCl_3 -Aufdampfschicht Bragg'sche Abstände von 600 bzw. 250 Å gemessen, in Übereinstimmung mit den elektronenoptisch bestimmten Kornabständen und -größen. Organische Objekte müssen zur Vermeidung störender Aufladungen mit leitenden Schichten bedampft werden. Z. B. konnte an Pt-bedampften Kollagen-Fasern die 640-Å-Periode in 1. bis 5. Ordnung beobachtet werden. Die Methode gestattet kurze Belichtungszeiten (wenige sec) und direkte Beobachtung der Beugungsbilder. (Naturwissenschaften 47, 301 [1960]). — Ko. (Rd 375)

Über die Synthese des Smaragds, $3 \text{ BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$, berichtet H. Espig. Man überschiebt in einer Platin-Schale ein $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemisch (Molverh. 3:1) mit Lithiummolybdat, das als Lösungsmittel dient, bedeckt mit einer durchlöcherten Platin-Scheibe, unter die man einige Smaragd-Impfkristalle gelegt hat, bringt auf die Scheibe die nötige Menge Quarz und erhitzt auf 770 bis 800 °C. Die Schichtenfolge entspricht der Reihenfolge der spezifischen Gewichte der Partner. Diese können sich nur durch Diffusion vermischen, so daß die Übersättigung an Smaragd in der Schmelze sehr klein bleibt. Alle ein bis zwei Tage ergänzt man BeO und Al_2O_3 , die man durch ein Platin-Rohr eingibt. Die Impfkristalle wachsen zu bis zu 2 cm großen Smaragd-Kristallen. Als Nebenprodukte entstehen Phenakit, Disthen und ein bisher nicht als natürliches Mineral gefundenes Silicat der Formel $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ SiO}_2$ („Beryllimpetalit“). Nach dem gleichen Verfahren können z. B. Phenakit, Willemite, Zirkon, Rutil u. a. gewonnen werden. (Chem. Technik 12, 327 [1960]). — Ko. (Rd 372)

Eine neue Metallchlorid-Synthese entwickelten T. E. Austin und S. Y. Tyree jr. In eine Suspension des Metalloxyds in siedendem Hexachlorbutadien (Kp 215 °C) leitet man Chlor. Im Verlauf von 18 bis 24 h bildet sich quantitativ das Metallchlorid, das sich in siedendem C_4Cl_6 löst und nach beendeter Reaktion durch Abkühlen auf Zimmertemperatur ausgefällt wird. Als Oxydationsprodukte des C_4Cl_6 entstehen u. a. COCl_2 und CCl_4 . Nach dieser Methode wurden MoCl_4 (stahlblaue Kristalle, aus MoO_3), NbCl_5 und FeCl_3 erhalten. Andere Metalloxyde (u. a. Cr_2O_3 , MoO_3 , Ta_2O_5) reagierten unter diesen Bedingungen nicht. (J. inorg. nucl. Chem. 14, 141 [1960]). — Ko. (Rd 371)

Ein ikosaedrisches $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -Ion erhielten A. R. Pitochelli und M. F. Hawthorne in Gestalt des Triäthylammonium-Salzes. 2-Joddecaboran und Triäthylamin wurden in Benzol 5 h unter Rückfluß gekocht, der Rückstand mit Aceton behandelt und zur Entfernung von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ mit Wasser gewaschen. Der feste Rückstand ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril und Aceton das Triäthylammonium-Salz des $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -Anions mit ca. 4 % Ausb. Mit KOH in siedendem Wasser entstand daraus das Dikalium-Salz, $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, mit Triphenyl-methyl-phosphoniumchlorid in wäßriger Lösung das entsprechende Phosphonium-Salz. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3228 [1960]). — Ko. (Rd 377)

Ein Trimethylindium-Phosphin-Addukt, $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{PH}_3$ (I), erhielten R. Didenko, J. E. Aliz und R. H. Toeniskoetter beim Lösen von $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ in flüss. PH_3 und Abpumpen überschüssigen Phosphins bei ca. -130°C . Der Gleichgewichtsdampfdruck von PH_3 über I beträgt 4 Torr bei -130°C . Beim Erwärmen auf -78°C zerfällt I teilweise in die Ausgangsprodukte, bei weiterem Erwärmen auf Zimmertemperatur geht nicht zerfallenes I unter Methan-Entwicklung in polymeres $(-\text{In}(\text{CH}_3)_2-\text{PH}-)_n$ (II) über. II entsteht direkt durch Reaktion von $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ und PH_3 in Benzol bei Zimmertemperatur als gelblicher, röntgenamorpher Niederschlag. Thermische Zersetzung von II ergab Methan und Indiumphosphid. (J. inorg. nucl. Chem. 14, 35 [1960]). — Ko. (Rd 376)

Kalium-Kupfer(0)-phthalocyanin, offenbar die erste stabile Kupfer(0)-Verbindung, stellten G. W. Watt und J. W. Dawes durch Reduktion von Kupfer(II)-phthalocyanin mit 2 Äquivalenten Kalium in flüss. Ammoniak dar. Nach dem Trocknen unter Luftabschluß bei Atmosphärendruck hinterblieb das Tetra-ammoniakat, $\text{K}_2[\text{Cu} \cdot \text{Phthalocyanin}] \cdot 4 \text{ NH}_3$, in Form purpurroter Kristalle, $\mu_{\text{eff}} = 1,75$ Bohrsche Magnetonen. Beim Trocknen im Vak. (10^{-4} Torr, 2 h) wurde das Ammoniak abgegeben. Die Verbindung ist unter Luftabschluß stabil, bei Sauerstoff-Gegenwart wird sie sofort zu Kupfer(II)-phthalocyanin oxydiert. Bei Reduktion mit 1 Äquivalent Kalium entstand nicht die Kupfer(I)-Verbindung, sondern ein äquimolares Gemisch der Kupfer(0)- und der Kupfer(II)-Verbindung. (J. inorg. nucl. Chem. 14, 32 [1960]). — Ko. (Rd 378)

Fein zerriebene stark basische Anionenaustauscher-Partikel werden an der Grenzfläche zwischen Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel (Petroläther, Benzol, Ester, Chloroform usw.) adsorbiert. Diese Tatsache läßt sich zur Erhöhung der Empfindlichkeit von Mikro-Reaktionen benutzen: Anionenaustauscher Dowex 1—X4 (Chlorid-Form) wird mit wenig Wasser 15 min verrieben und mit H_2O verdünnt. Einige Tropfen der stabilen Suspension gibt man zur Probelösung, versetzt mit Reagenslösung und organischem Lösungsmittel und schüttelt. An der Phasengrenzfläche läßt sich die Farbe des Harzes mit der Lupe beobachten. So konnten z. B. $2 \mu\text{g Co}^{2+}$ in 10 ml H_2O mit Ammoniumrhodanid (Essigester/Aceton als organische Phase) nachgewiesen werden. (M. Fujimoto, Naturwissenschaften 47, 252 [1960]). — Ko. (Rd 348)

Die mikroanalytische Bestimmung von Chlor oder Brom und Schwefel in organischen Verbindungen in einer Einwaage gelingt nach G. Giesselmann und Ilse Hagedorn, wenn man die Probe nach Schöninger verbrennt, die Verbrennungsprodukte in 7 ml Wasser + 3 Tropfen Wasserstoffperoxyd aufnimmt und mit 20 ml Isopropanol versetzt. Zur Lösung gibt man Thorin als Indikator und bestimmt den Schwefel-Gehalt nach H. Wagner durch Titration mit BaClO_4 in 80-proz. Isopropanol. Nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Dichlor-fluorescein-Lösung neutralisiert man mit 0,1 N NaOH und titriert Chlor und Brom mit einer 0,01 N Lösung von AgClO_4 in 95-proz. Isopropanol. (Mikrochim. Acta 1960, 390). — Hg. (Rd 338)

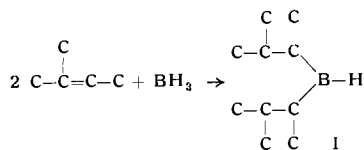
Zum Nachweis ^3H -haltiger Verbindungen auf Papierchromatogrammen beschreibt A. T. Wilson ein neues Verfahren: man legt das Chromatogramm in die Lösung eines Szintillators (z. B. 3 g p-Diphenyl-benzol + 0,01 g Diphenyl-hexatrien/l Toluol), bedeckt es mit einem empfindlichen Röntgenfilm und läßt das Ganze mindestens 48 h stehen. Danach wird der Film sorgfältig vom Szintillator befreit und entwickelt. Die schwache β -Strahlung wird vom Szintillator in Licht verwandelt, das den Film schwärzt. Ein 1 cm^2 großer Substanzfleck mit einer Aktivität von $0,1 \mu\text{Ci}$ ist nach 48-stündiger Belichtung bereits gut wahrzunehmen. (Biochim. biophysica Acta 40, 522 [1960]). — Hg. (Rd 339)

Eine polarographische Acetaldehyd-Bestimmung entwickelten R. E. Van Atta, W. W. Harrison und D. E. Sellers. Acetaldehydoxim gibt eine scharfe polarographische Reduktionswelle. Man gibt ein konstantes Potential von $-1,25 \text{ V}$ (gegen gesätt. Kalomel-Elektrode) vor und titriert die wäßrige Acetaldehyd-Lösung bei $\text{pH} = 5$ bis 7 mit 0,1 m Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (KCl als Leitelektrolyt). Der polarographisch gemessene Strom steigt linear mit der Hydroxylammoniumchlorid-Menge und ergibt einen scharfen Endpunkt. Äthanol, Äthylacetat und Essigsäure in fünfmaligem Überschuß gegen Acetaldehyd stören nicht, Aceton in einer Konzentration von $> 40\%$ der Acetaldehyd-Konzentration und Formaldehyd stören. Die Methode ist auf $\pm 1\%$ genau. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 2 B, Nr. 5). — Ko. (Rd 347)

Zur Hydrierung aromatischer Verbindungen entwickelte S. Nishimura einen aus Rhodium und Platin bestehenden Katalysator, der 4- bis 6-mal so aktiv ist wie Adams Platin-Katalysator und im Gegensatz zu diesem bei der Reduktion von Methylphenylcarbinol, Benzhydrol, Phenol, Anisol usw. praktisch keine Hydrogenolyse

bewirkt. Man stellt ein Gemisch aus Rhodium- und Platinoxid (Rh:Pt = 3:1) her, indem man Rhodiumchlorid und Ammoniumchloroplatinat mit NaNO_3 zusammenschmilzt. Das Oxydgemisch wird in Äthanol oder Essigsäure suspendiert und mit Wasserstoff reduziert. (Bull. chem. Soc. Japan 33, 566 [1960]). —Hg. (Rd 340)

Zur stereoselektiven Umwandlung von Olefinen in Alkohole entwickeln H. C. Brown und G. Zweifel ein Verfahren, das in der Reaktion des Olefins mit Bis-(3-methyl-2-butyl)-boran (I) besteht. I erhält man aus NaBH_4 und 2-Methyl-2-buten:

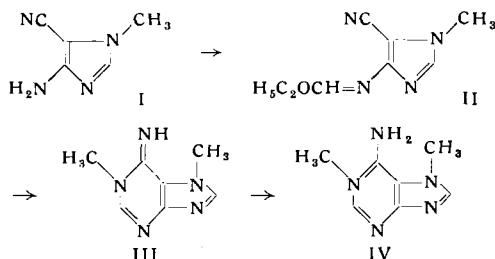


Es reagiert mit Olefinen stets so, daß nach Oxydation des Additionsproduktes mit H_2O_2 der sterisch weniger behinderte Alkohol entsteht: 1-Hexen \rightarrow 1-Hexanol (99 %), Styrol \rightarrow $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (99 %), trans-Isopropyl-methyl-äthylen \rightarrow 4-Methyl-2-pentanol (95 %). In Dienen läßt sich mit I die weniger gehinderte Doppelbindung selektiv hydratisieren:



(J. Amer. chem. Soc. 82, 3222, 3223 [1960]). —Hg. (Rd 363)

Eine neue Purin-Synthese beschreiben E. C. Taylor und Paula K. Loeffler. 1-Methyl-4-amino-5-cyanoimidazol (I) wird in Dimethylformamid mit Äthyl-orthoformiat gekocht. Es entsteht II mit 80 % Ausbeute. II kocht man in Benzol mit einer äthanolischen



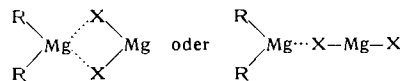
Methylamin-Lösung und erhält III (90 %), das sich bei 20-stündigem Kochen in wäßriger Lösung zu 6-Methylamino-7-methylpurin (IV) umlagert. Die Ausbeute bei diesem letzten Schritt ist praktisch quantitativ. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3147 [1960]). —Hg. (Rd 365)

Bei der Selbstzerersetzung von ^{60}Co -Vitamin B_{12} entstehen nach G. H. Barlow und N. D. Sanderson zwei bei der Papierelektrophorese zur Anode wandernde Stoffe, bei denen es sich um eine Mono- und eine Dicarbonsäure handelt, die sich aus Vitamin B_{12} durch Verlust von einer bzw. zwei Amidgruppen bilden. Die gleichen Verbindungen erhält man durch milde Säure-Hydrolyse von Vitamin B_{12} . Im mikrobiologischen Test ist die Monocarbonsäure $1/3$ so wirksam wie Vitamin B_{12} , die Dicarbonsäure ist unwirksam. Die Menge der beiden Zersetzungsprodukte nimmt mit der Zeit zu, die Dicarbonsäure tritt elektrophoretisch etwa 14 Tage später in Erscheinung als die Monocarbonsäure. (Biochim. biophysica Acta 41, 146 [1960]). —Hg. (Rd 357)

Die Formylierung mit Formylfluorid untersuchten G. A. Olah und S. J. Kuhn. In Gegenwart von BF_3 oder anderen Friedel-Crafts-Katalysatoren (außer AlCl_3) reagiert Formylfluorid mit Aromaten unter C-Formylierung am aromatischen Ring. Es entstehen Aldehyde mit 56–78 % Ausbeute. Säurebindende Agentien vermitteln die Reaktion von Phenolen, Alkoholen und Mercaptanen zu den entsprechenden Formiaten (Ausbeuten: 57–78 %). Mit prim. und sek. Aminen erhält man N-Alkyl-Formamide (79 bis 93 %), und Alkalisalze von Carbonsäuren reagieren mit HCOF zu den gemischten Ameisensäure-anhydriden. Formylfluorid gewinnt man in 61-proz. Ausbeute durch Umsetzung von Essigsäure-ameisensäure-anhydrid mit HF bei 0°C und Normaldruck, wenn das Produkt in dem Maße aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, wie es sich bildet. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2380 [1960]). —Hg. (Rd 354)

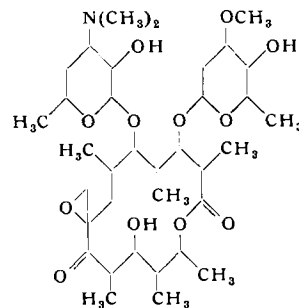
Die Struktur von Grignard-Reagentien untersuchte R. E. Dessy. Misch man $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ und MgBr_2 in verschiedenen Verhältnissen und mißt die Dielektrizitätskonstante ϵ der Gemische, so zeigt die

Kurve beim Molverhältnis 1:1 einen Knick, und ϵ besitzt an dieser Stelle den gleichen Wert wie man ihn für eine gleich konzentrierte Lösung des aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und Mg bereiteten Grignard-Reagens findet (Lösungsmittel: Äther). $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ und MgBr_2 reagieren aber nicht miteinander, was mit $^{25}\text{MgBr}_2$ gezeigt werden konnte: nach 36 Stunden läßt sich praktisch die gesamte Radioaktivität als MgBr_2 mit Dioxan wieder ausfällen. Damit folgt für Grignard-Reagentien die Zusammensetzung $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$. Ob dem die Struktur

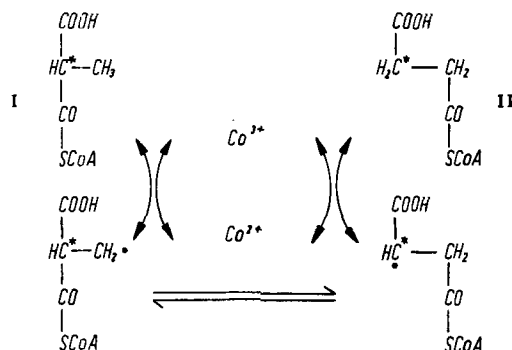


entspricht, sollen jetzt NMR-Untersuchungen eines Gemisches aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ und MgF_2 zeigen, das gleichzeitig das erste fluorhaltige Grignard-Reagens darstellt. (Chem. Engng. News 38, Nr. 31, S. 44 [1960]). —Hg. (Rd 364)

Die Struktur des Oleandomycins, eines makroliden Antibiotikums, konnten R. B. Woodward und Mitarb. aufklären. Das Molekül enthält die Des-oxyzucker Desosamin und L-Oleandrose, die glykosidisch an ein makrocyclisches Lacton gebunden sind, das außerdem durch Hydroxy-, Keto-, Epoxy- und Methyl-Gruppen substituiert ist. Die Substanz wird von *Streptomyces antibioticus* produziert. Sie hemmt grampositive Bakterien und Mycobakterien. Sein Triacetat ist unter dem Namen Tao® (Chas. Pfizer) im Handel. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3225 [1960]). —Hg. (Rd 353)



Die Isomerisierung von Methylmalonyl-CoA zu Succinyl-CoA, die beim biologischen Propionsäure-Abbau eine Rolle spielt, untersuchten F. Lynen und Mitarb. Die Reaktion bedarf der Anwesenheit eines Cobamid-Coenzym (Cobamid = Vitamin B_{12} ohne Cyanid- und Dimethylbenzimidazol-Gruppe). $2\text{-}^{14}\text{C}$ -Methylmalonyl-CoA (I) wurde mit einem Enzympräparat aus *Propionibacterium shermanii* inkubiert. Das anschließend isolierte Succinyl-CoA (II) enthielt 80 % des Isotops in Stellung 3. Dieser Befund zeigt, daß die Isomerisierung unter 1,2-Verschiebung der Thioestergruppe verläuft. Als Mechanismus wird intermediäre Radikalbildung angenommen:



Dieser Vorstellung entspricht, daß Co^{3+} mit mehreren organischen Verbindungen unter Radikalbildung reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2643 [1960]). —Hg. (Rd 355)

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 0481855 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.

Photo Prof. Windaus (gegenüber S. 645): Tita Binz, Mannheim.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. Fr. Boshcke, (17a) Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 0465516 chemieverl whh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg