

Schichtstruktur liegen sowohl die Barbitursäure- als auch die Wassermoleküle in der Spiegelebene. Die Wasserstoffbrückenbindung weicht insofern vom Üblichen ab, als das Sauerstoff-Atom nahezu dreieckig-eben koordiniert ist. Die Barbitursäure liegt in der Triketoform vor. Ähnlich kristallisiert auch das Violursäuremonohydrat.

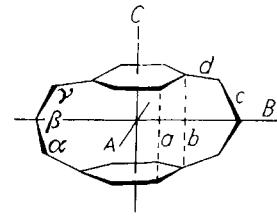
Auch die Mellitsäure (Benzol-hexacarbonsäure) kristallisiert nach *S. F. Darlow*, Manchester (England), in einer orthorhomischen Schichtstruktur. Die Raumgruppe ist $Pccn$, $a = 8,14 \text{ \AA}$, $b = 16,50 \text{ \AA}$, $c = 19,05 \text{ \AA}$. Die Schichten, innerhalb deren die Moleküle nahezu hexagonal angeordnet sind, verlaufen senkrecht zur a -Achse. Die Moleküle werden durch Wasserstoffbrücken über die Carboxyl-Gruppen zusammengehalten, wobei die Carboxyl-Gruppen nicht coplanar sind. Die gesamte Struktur erlaubt eine möglichst dichte Packung der Moleküle.

Cycloheptamolybdän-tricarbonyl, $C_7H_8Mo(CO)_3$ (I), und Tetramethylecylobutadien-nickel-dichlorid, $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ (II), untersuchten *J. D. Dunitz*, *H. C. Mez*, *O. S. Mills*, *P. Pauling* und *H. M. M. Shearer*, Zürich. I kristallisiert monoklin, $a = 13,42 \text{ \AA}$, $b = 7,14 \text{ \AA}$, $c = 12,28 \text{ \AA}$, $\beta = 122,25^\circ$, $Z = 4$. Die Raumgruppe ist $P2_1/a$. Das Molekül weist eine Symmetriebereiche auf, die durch die CH_2 -Gruppe des C_7H_8 -Rings und eine der diesem gegenüberliegenden CO-Gruppen verläuft. Die CH_2 -Gruppe des Siebenrings ragt um etwa $0,7 \text{ \AA}$ aus der Hauptebene der restlichen sechs C-Atome heraus. Diese sind wegen der abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen nicht gleich weit voneinander entfernt. Auch die Mo-C-Abstände zwischen dem Zentralatom und den sechs Ring-CH-Gruppen variieren zwischen $2,31$ und $2,46 \text{ \AA}$.—Monokline Kristalle der Verbindung II wurden in lösungsmittelhaltiger Form aus Benzol gewonnen. Die Raumgruppe ist $P2_1/a$, $a = 12,72 \text{ \AA}$, $b = 11,94 \text{ \AA}$, $c = 8,13 \text{ \AA}$, $\beta = 103,0^\circ$; die Elementarzelle enthält 4 Komplexmoleküle + 2 Moleküle Benzol. Die Verbindung ist im kristallisierten Zustand dimer. Jedes Ni-Atom ist einerseits an den Cylobutadien-Ring (Abstand Ni-C = $2,01$ bis $2,05 \text{ \AA}$), andererseits an drei Chloratome gebunden, von denen zwei mit dem zweiten Ni-Atom einen viergliedrigen Ring bilden. Der Cylobutadien-Ring ist eben, die Methylengruppen sind etwas nach außen abgewinkelt. Die beiden Benzol-Moleküle liegen zwischen den Tetramethylecylobutadien-Molekülen und ungefähr parallel zu diesen.

Ein Cyclobutadien-Ring ist nach *R. P. Dodge* und *V. Schomaker*, Tuxedo (N. Y., USA) auch im Komplex $Fe(CO)_3(C_6H_5C_6H_5)_2$ vorhanden. Die beiden Diphenylacetylen-Moleküle der monoklin kristallisierenden Verbindung sind

zu einer Tetraphenyl-cyclobutadien-Einheit zusammengeschlossen. Dem Ring gegenüber liegen die drei CO-Gruppen.

Über die Kristallstruktur des [3.3]Paracyclopans berichteten *P. K. Gantzel*, *C. L. Coulter* und *K. N. Trueblood*, Los Angeles. Diese Verbindung, in der zwei Benzolringe in para-Stellung über zwei Brücken aus je drei CH_2 -Gruppen verbunden sind, kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9,715 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 8,138 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 8,524 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,69 \pm 0,03^\circ$, $Z = 2$. Die zentrosymmetrische Struktur des Moleküls ist nachstehend wiedergegeben:



Die Benzolringe sind nicht mehr exakt eben, so daß die Abstände a ($3,29 \text{ \AA}$) und b ($3,13 \text{ \AA}$) verschieden sind. Die Winkel innerhalb des Benzolrings betragen $116,8^\circ$ an den Brückenkopfatomen und $121,3^\circ$ an den übrigen C-Atomen. Die Winkel in den Methylenbrücken betragen $\alpha = 113,5^\circ$, $\beta = 117,2^\circ$ und $\gamma = 115,8^\circ$. Die Bindungsabstände in den Benzolringen sind im Mittel $1,386 \text{ \AA}$, in den Methylenbrücken $1,530 \text{ \AA}$ (Abstand c) bzw. $1,506 \text{ \AA}$ (Abstand d).

Neutronenbeugung

Hexahydrate von Übergangsmetall-hexafluorosilicaten untersuchte *W. C. Hamilton*, Upton (New York, USA), mit Hilfe der Neutronenbeugung. Die Verbindungen $MeSiF_6 \cdot 6 H_2O$ ($Me = Fe, Co, Ni$) kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Das Me^{2+} -Ion ist von den Wassermolekülen regulär-oktaedrisch umgeben. Wie an der Eisen-Verbindung gezeigt werden konnte, ist das Oktaeder exakt kubisch, der $Fe-O$ -Abstand beträgt $2,05 \text{ \AA}$. Dagegen ist das SiF_6 -Oktaeder leicht deformiert. Innerhalb der H_2O -Moleküle, die mit ihrer zweizähligen Achse auf das Fe^{2+} -Ion weisen, sind die Bindungsabstände und -winkel normal. [VB 373]

2) *W. Hübel* u. Mitarbb., J. inorg. nucl. Chem. 9, 204 [1959], vgl. auch Angew. Chem. 77, 706 [1959]; *G. N. Schrauzer*, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5307 [1959].

Berichtigung

Im Referat des Vortrags *Herbert Schmidt* „Über eine empfindliche kolorimetrische Sorbinsäure-Bestimmung“, Angew. Chem. 72, 496 [1960], muß es in der 8. Reihe von oben heißen „ $1 \mu\text{g}$ Sorbinsäure/ml Lösung“. [VB 374]

Rundschau

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Kernresonanzspektren untersuchten *W. G. Schneider* und Mitarb. Sie fanden 4 Wechselwirkungen, die chemische Verschiebungen beeinflussen können. Zur Prüfung dienten Proben mit 5 Mol-% Methan im Lösungsmittel und Acetonitril als polare Substanz. Man hat folgende Wechselwirkungen zu unterscheiden: (1) den Einfluß der Volumsuszeptibilität, (2) den Einfluß der Anisotropie der Molekülsuszeptibilität, (3) eine *Van der Waalsche* Wechselwirkung und (4) den Einfluß von Dipolfeldern des Lösungsmittels. (1) und (2) verschieben die Protonenresonanz im allgemeinen zu niedrigeren Feldern. Bei (2) ist die Symmetrie des Lösungsmittelmoleküls von Einfluß; aber auch die des gelösten Moleküls. Bei Benzol ist das induzierte magnetische Moment am größten, wenn die Ringebene senkrecht zur Feldrichtung steht; die Wechselwirkung mit diesem zusätzlichen Feld führt zur Verschiebung der Resonanz zu größeren Feldern. Bei stäbchenförmigen Molekülen, z. B. CS_2 ist die Wechselwirkung bei paralleler Anordnung am größten und bewirkt dann eine Verschiebung zu niedrigeren Feldern. Die Größe des Effektes (4) wechselt, im Grenzfall kann er der Knüpfung einer Wasserstoffbrücke entsprechen. Sonst ist der Einfluß von (2) größer als der von (3) und (4); in halogen-haltigen Lösungsmitteln ist (3) verstärkt. Untersuchungen an p-substituierten Aromaten und Heterocyclen zeigen, daß diese Effekte bei einzelnen Protonen verschiedenen stark wirksam sein können. (J. chem. Physics 32, 1218, 1224, 1227 [1960]). —Wo. (Rd 392)

Eine radiometrische Mikrobestimmung von Metall-Ionen haben *E. Schumacher* und *W. Friedli* ausgearbeitet. Das Metall-Ion (Me , Konzentration $[Me]_{ges}$) wird mit einer „gewichtslosen“ Menge eines radioaktiven Isotops versetzt. Man gibt einen Liganden L (Konzentration $[L]_{ges}$) im Unterschluß zu, so daß praktisch alles L von Me zum Komplex MeL gebunden wird. Anschließend trennt man MeL von überschüssigem Me und bestimmt die Aktivität von MeL und Me . $[Me]_{ges}$ errechnet sich nach $[Me]_{ges} = [L]_{ges} \cdot (1 + Q)$.

$Q = \text{Radioaktivitätsverhältnis} = [Me]/[MeL]$. Voraussetzung ist, daß zwischen Me und L eine 1:1-Stöchiometrie besteht und daß die Stabilitätskonstante von MeL einen von $[Me]_{ges}$ abhängigen Wert nicht unterschreitet. Das Verfahren lieferte bei Submikrogramm-Mengen Co und Mikrogramm-Mengen Tb ($L = \text{Äthyldiamin-tetraessigsäure}$, Trennung papierchromatographisch bzw. bei Co auch durch Ionenaustausch) gute Werte. (Helv. chim. Acta 43, 1013 [1960]). —Ko. (Rd 379)

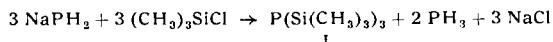
Thallium ist ein regelmäßig vorkommendes Spurenelement im tierischen und pflanzlichen Organismus. *W. Geilmann* und Mitarb. fanden in menschlichem Haar durchschnittlich $1,6 \cdot 10^{-6} \%$ Tl, der mittlere Tl-Gehalt der Fingernägel liegt bei $5,1 \cdot 10^{-6} \%$, ist also 3-mal so hoch. Überraschend viel Tl findet sich in chlorophyll-haltigen Pflanzen. Diese nehmen es aus dem Boden bzw. aus den zur Düngung verwendeten Salzen auf. Mit den als Nahrungsdiennenden Pflanzen gelangt das Element dann in den tierischen Organismus. (Biochem. Z. 323, 62 [1960]). —Hg. (Rd 360)

Für die Konzentration und Analyse von Luftverunreinigungen eignet sich nach *P. W. West*, *Herbert Weiss*, *G. C. Gaeke jr.* und *G. Lyles* die Ringofen-Technik. Die Staub-Proben werden in konventionellen Geräten gesammelt, wobei die Aufarbeitung von 1 m^3 Luft i. allg. genügt. Das Staubfilter mit der Probe wird mit wenigen Tröpfchen Klebstoff an einem Filterpapier befestigt und die Probe auf dem Ringofen entwickelt; oder man löst die Probe vom Filter und entwickelt einen aliquoten Teil der Lösung auf dem Ringofen. Der Ring wird in Segmente geschnitten und die Bestandteile einzeln durch Tüpfel-Reaktionen nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man mit Proben bekannten Gehalts. Z. B. konnten Fe und Al in 1-m^3 -Luftproben mit einer Grenzkonzentration von $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt werden. (Analytic. Chem. 32, 943 [1960]). —Ko. (Rd 373)

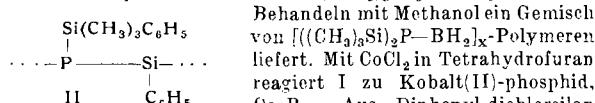
Hexaboran-12, B_6H_{12} , dessen Existenz bisher zweifelhaft war, identifizierten S. G. Gibbins und I. Shapiro massenspektroskopisch neben B_6H_{10} . Diboran wurde einer elektrischen Entladung ausgesetzt und die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte abgepumpt. Das polyisotope Massenspektrum im m/e-Bereich 65 bis 78 ergab zwei Peaks bei m/e = 78 und 77, die B_6H_{12} zugeordnet werden konnten. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2968 [1960]). — Ko. (Rd 374)

Die Synthese von Metall-amiden des Aluminiums und des Berylliums beschreiben P. Longi, G. Mazzanti und F. Bernardini. Es handelt sich dabei um: Al-tris(N-dimethyl-amid), $Al[N(CH_3)_2]_3$, Al-tris(N-diphenyl-amid), $Al[N(C_6H_5)_2]_3$, Be-bis(N-diphenyl-amid), $Be[N(C_6H_5)_2]_2$, Li-Al-tris(N-diphenyl-amid)-ätherat, $LiAl[N(C_6H_5)_2]_2 \cdot O(C_2H_5)_2$, und Li-Al-tris(N-diäthyl-amid), $LiAl[N(C_6H_5)_2]_2 \cdot O(C_2H_5)_2$. Zur Darstellung läßt man auf die entsprechenden metallorganischen Verbindungen (Al-tri-isobutyl, Be-diäthyl, $LiAlH_4$) Amin im Überschuß einwirken und kristallisiert die Produkte aus Heptan, Benzol oder Äther. Die Metall-amide sind gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit stabiler als metallorganische Verbindungen, denen sie aber in ihrer Reaktionsweise ähneln. Sie eignen sich u. a. als Polymerisations-Katalysatoren. (Gazz. Chim. Ital. 90, 180 [1960]). — D'A. (Rd 382)

Tris-trimethylsilylphosphin (I) stellten A. J. Leffler und E. G. Teach aus $NaPH_2$ (suspendiert in einem Glykoläther-Toluol-Gemisch) und Trimethylchlorosilan mit 40 % Ausbeute dar. I zersetzt

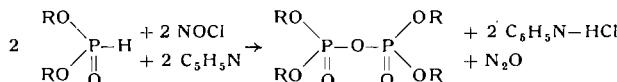


sich in der Gasphase langsam. Mit kaltem Wasser reagiert es nicht, beim Kochen entsteht Hexamethyl-disiloxan. Mit Diboran bildet I bei Zimmertemperatur das Addukt $((CH_3)_3Si)_3P-BH_3$, das beim



und I (400 °C, 3 h) entstanden unter Abspaltung von Trimethylchlorosilan polymere Si-P-Ketten vom Typ II. Langsame Oxydation mit Luft ergab Tris-trimethylsilyl-phosphat. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2710 [1960]). — Ko. (Rd 380)

Tetraalkyl-pyrophosphate lassen sich nach J. Michalski und A. Zwierzak auf einem neuen Weg aus Dialkyl-phosphiten mit Nitrosylechlorid erhalten. Die Reaktion liefert in Pyridin nicht die zu erwartenden P-Nitroso-Derivate, sondern in ausgezeichneter Ausbeute Tetraalkyl-pyrophosphate. Die exotherme Reaktion wird bei 30–35 °C in Benzol-Petroläther vorgenommen.



Beispiele: R = C_2H_5 , $K_{p0,01} = 88-89$ °C, Ausb. 83 %; R = n- C_3H_7 , $K_{p0,01} = 109-110$ °C; 87 %; R = iso- C_3H_7 , $K_{p0,01} = 93-94$ °C, 84 %; R = n- C_4H_9 , $K_{p0,01} = 126-127$ °C, 87 %. (Chem. and Ind. 1960, 376). — Ma. (Rd 368)

Eine neue Synthese von Organo-thiosilanen beschreiben H. Gilman und D. Lichtenwalter. Man setzt Triphenylsilyl-lithium in Tetrahydrofuran mit Schwefel um. In glatter Reaktion bildet sich das Li-Salz des Triphenylsilylthiols, das mit organischen Halogeniden zu Produkten vom Typ I reagiert:



Mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylthio-triphenylsilan, die erste Verbindung, in der ein Si-Atom, ein S-Atom und eine Carbonylgruppe aufeinanderfolgen. (J. org. Chemistry 25, 1064 [1960]). — Hg. (Rd 358)

Die alkylierende Wirkung von Fluorophosphorsäure-estern untersuchten C. Stölzer und A. Simon. Alkohole spalten die P—O—P-Brücke des Diäthylesters der sym. Difluor-diphosphorsäure, $(C_2H_5O)(F)P(O)-O-P(O)(F)(OC_2H_5)$ (I), sehr leicht, während mit Phenol überraschend Phenolat erhalten wurde. Die weitere Untersuchung zeigte, daß die Ester dieser Säure, wie auch die der Fluoromonophosphorsäure, starke Alkylierungsmittel sind. Beispiele: I + HJ (wasserfrei) → Äthyljodid, I + HCl → Äthylechlorid, I + Essigsäure → Äthylester, I + NaJ (in Aceton) → Äthyljodid + Na-Salz der Difluor-diphosphorsäure. I (oder Butylester) liefert mit tert. Aminen und Thioharnstoff, z. T. exotherm, Onium-Salze der Difluor-diphosphorsäure, wobei in einigen Fällen nur eine Alkylgruppe abgegeben wird. Beispiel: Bis-äthyl-isothiuroniumsalz der Difluor-diphosphorsäure (Fp = 159 °C). (Naturwissenschaften 47, 229 [1960]). — Ma. (Rd 370)

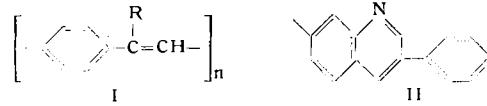
Triorganoborane alklylieren und arylieren nach J. B. Honeycutt jr. und J. M. Riedle. Metallhalogenide oft in guten Ausbeuten. Mit den bisher hauptsächlich untersuchten Blei- und Quecksilber-Verbindungen wurden die Umsetzungen in wäßriger Phase oder in Äthern ausgeführt. In Wasser sind die Ausbeuten im allgemeinen etwas besser. Neben dem Äthylrest wurden auch die Phenyl- und n-Hexyl-gruppe übertragen. In alkalischer, wäßriger Phase verläuft die Reaktion bei 80–100 °C gewöhnlich in 10–30 min. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3051 [1960]). — Se. (Rd 385)

Mit Metallamiden polymerisiert wurden Äthylen, Propylen, Acrylate und Methacrylate von G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi und F. Bernardini. Die verwendeten Metallamide sind: Li-N-carbazyl, N-L'iphenyl-amid-Mg-bromid, N-Diäthyl-amid-Mg-bromid, Be-bis(N-diphenyl-amid), Al-tris(N-diäthyl-amid) und Al-tris(N-diphenyl-amid). Sie spielen bei der Polymerisation die Rolle von metallorganischen Verbindungen. Die Polymerisation von Äthylen und Propylen gelingt mit komplexen Katalysatoren aus Ti-halogeniden und Metallamiden und liefert kristalline, im Fall des Propylen kristallin-isotaktische Polymere. Ebenfalls stereospezifisch verläuft die durch reine Metallamide katalysierte Polymerisation von Acrylaten mit verzweigten Substituenten und die von Methyl-methaerylat. Man erhält kristalline, isotaktische Polymere. (Chim. e Ind. [Milano] 42, 457 [1960]). — D'A. (Rd 383)

Die Gewinnung neuartiger Elastomere durch Sulfochlorierung von Poly- α -olefinen und von Äthylen- α -olefin-Copolymeren und anschließende Vulkanisation beschreiben G. Natta, G. Crespi und M. Bruzzone. Man geht von amorphen Polymeren aus, etwa von den mit metallorganischen Mischkatalysatoren polymerisierten α -Olefinen. Wesentlich besser eignet sich das stereospezifisch polymerisierte Äthylen-Propylen-Paar, bei dem das Propylen ein Element der Unordnung in der Polyäthylenkette darstellt und den amorphen Charakter bedingt. Nach der Sulfochlorierung lassen sich die Polymerenketten mit Thioharnstoff oder Diaminen vernetzen. Weit bessere Ergebnisse, vor allem hinsichtlich der Rückprall-Elastizität und des Elastizitätsmoduls im gestreckten Zustand, erhält man bei der Vernetzung mit Oxyden mehrwertiger Metalle. (Chim. e Ind. [Milano] 42, 463 [1960]). — D'A. (Rd 381)

Isotaktische, kristalline Polymere höherer aliphatischer Aldehyde beschreiben G. Natta und Mitarbb. Die polymerisierten Aldehyde sind: Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd und iso-Valeraldehyd. Die Polymerisation wird bei –78 °C in ätherischer Lösung durch metallorganische Verbindungen der 1., 2. und 3. Gruppe des Periodensystems (Lewis-Säuren) ausgelöst. Die Produkte besitzen Polyacetal-Struktur. Die Elementarzellen ihres Kristallgitters sind tetragonal und die Polymerenketten sind darin in Wendelform angeordnet. (Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Sci. fisiche mat. Nat., Ser. VIII, XXVIII, 18 [1960]). — D'A. (Rd 384)

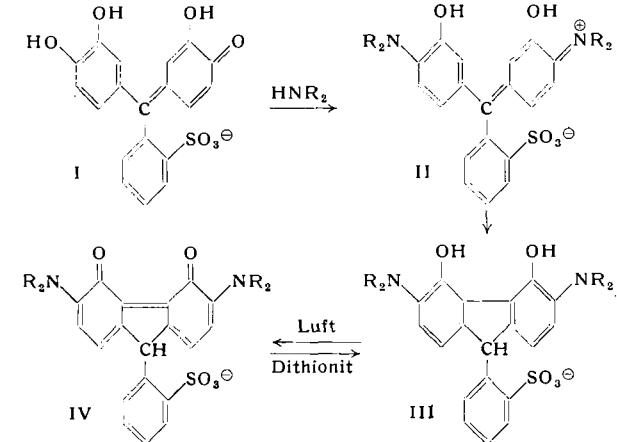
Poly-terephthalylidene sind thermisch außerordentlich stabil, fanden R. W. Lenz und C. E. Handlovits. Poly-cyanoterephthalyliden (I, R = CN) erleidet beim Erhitzen bis zu 500 °C einen um rund 25 % größeren Gewichtsverlust als Teflon®, ist bis zu 550 °C mit einem Gewichtsverlust von 30 % (1 h, unter Stickstoff) aber beständiger als dieses. Teflon® zerfällt sich bei 500 °C und verdampft bei 550 °C. In Luft zerfällt sich I (R = CN) bei 500–510 °C. Beim Er-



hitzen auf 450 °C tritt möglicherweise Ringbildung (II) ein. I (R = CN) wurde aus Terephthaldehyd und α,α' -Dicyan-p-xylo in Gegenwart von Natriumäthoxyat gewonnen (5 °C), I (R = H) durch Autokondensation von p-Tolylaldehyd im Sinne einer Knoevenagel-Synthese. I (R = ON) ist unterhalb der Zersetzungstemperatur unschmelzbar und u. a. unlöslich in kochender konz. Schwefelsäure, kochendem Nitrobenzol, Chinolin und Dimethylsulfoxid. (J. org. Chemistry 25, 813 [1960]). — Se. (Rd 387)

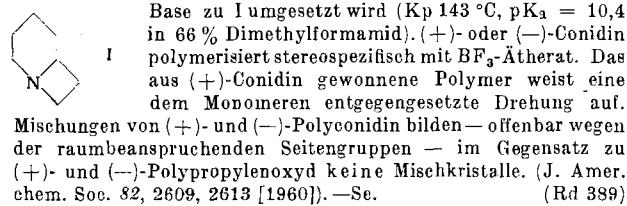
1,2-Dithia-5-azepan, ein neues heterocyclisches Ringsystem, synthetisierten W. H. H. Günther und H. G. Mautner. (I) wurde durch Reaktion von Bis- β -chloräthyl-amin mit Na-Disulfid (aus Na-Sulfid-Nona-hydrat und S) in wäßriger Lösung bei 0 °C erhalten. Die Verbindung wird durch Wasser dampfdestillation abgetrennt (in Gegenwart katalytischer Mengen KCN) und in das Hydrochlorid übergeführt (Fp 178 °C, nach Erstarren Zers. bei 230 °C, Ausbeute 55 %). Die freie Base riecht ähnlich wie Piperidin und polymerisiert sehr leicht. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2762 [1960]). — Ma. (Rd 367)

Tieffarbige Fluorencinone synthetisierten G. Schwarzenbach und P. Waldvogel. Erhitzt man das Brenzcatechinsulfonphthalin (I) im evakuierten Rohr mit einem sekundären Amin, so bildet sich aus der anfangs tief dunkelvioletten Lösung im Verlauf einiger Stunden eine praktisch farblose Flüssigkeit, die bei Luftzutritt augenblicklich tiefgrün wird. Der Farbstoff bildet mit Metallionen kaum Komplexe und ändert zwischen $p_{\text{H}} = 3$ und $p_{\text{H}} = 14$ nicht seine Farbe. Dagegen reduziert Dithionit ihn sofort zu einer farblosen Leukoverbindung. Der Farbstoff bildet sich wahrscheinlich

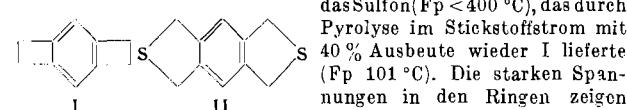


über II und das Fluoren-Derivat III. Er hat die Struktur IV und ist damit der erste Vertreter der Fluorencchinone. Mehrere Verbindungen dieser neuen Farbstoffklasse wurden dargestellt. Sie bilden z. T. Metallkomplexe. Ein Gemisch aus Farbstoff und Leukoverbindung vermag einer Platin-Elektrode ein bestimmtes Potential aufzudrücken. (Helv. chim. Acta 43, 1086 [1960]). —Hg. (Rd 366)

Conidin (I) wurde von *E. R. Lavagnino* und Mitarbb. synthetisiert und von *M. S. Toy* und *C. C. Price* stereospezifisch polymerisiert. Die Darstellung geht aus von 2-(β -Hydroxy-äthyl)-piperidin, das mit SOCl_2 in die Chloräthyl-Verbindung und von dieser mit



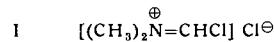
Benzo-[1.2:4.5]-dicyclobuten (I) stellten *M. P. Cava, A. A. Deana* und *K. Muth* aus Tetra- α -bromdurol her und überführten es mit Na_2S in (II). Aus II erhielt man durch Peressigsäure-Oxydation



sich in bathochromen Verschiebungen der Absorptionsbanden von I gegenüber Durrol, sowie in einer Erhöhung der Extinktionsmaxima um das Zehnfache. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2524 [1960]). —Se. (Rd 388)

N-Bromcaprolactam (**I**) lässt sich nach *B. Taub* und *J. B. Hino* in gleicher Art wie N-Bromsuccinimid zu Bromierungen verwenden. In einigen Fällen wirkt es ähnlich wie N-Bromacetamid als Oxydationsmittel. **I** benötigt keinen Katalysator, um die Reaktion herbeizuführen. Zur Darstellung wird flüssiges Brom zu einer Lösung von Caprolactam in Wasser gegeben, überschüssiges Brom mit NaOH neutralisiert und die N-Brom-Verbindung ausgesalzen; $F_p = 64\text{--}66^\circ\text{C}$. (*J. org. Chemistry* 25, 263 [1960]). —Se. (Rd 324)

Eine neue Peptid-Synthese fanden M. Zaoral und Z. Arnold. N,N-Dimethylformamid reagiert mit Phosgen unter Bildung eines Iminoniumchlorides der Struktur I. Man mischt eine N-geschützte

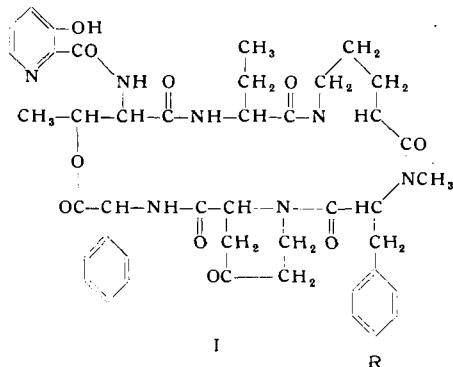


Aminosäure oder ein Peptid bei -5 bis -10 °C in Chloroform, Dichlormethan oder Dimethylformamid mit I im Molverhältnis 1:1 und gibt die Lösung bei 0 °C zu 1 Mol eines Aminosäureester- oder Peptidester-hydrochlorids und 3 Mol eines tertiären Amins. Dabei

kann bis zu -70°C gekühlt werden. Ausbeuten an Peptid: 74 bis 88 %. Ob Racemisierung eintritt, scheint vom Ausgangsmaterial abzuhängen. I ist in Chloroform gelöst stabil und zudem leicht zugänglich. Da die Ausbeuten im allgemeinen hoch sind, sollte sich das neue Verfahren vor allem zur Darstellung einfacher Peptide in großen Ansätzen eignen. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 14, 9). — Hg. (Rd 362)

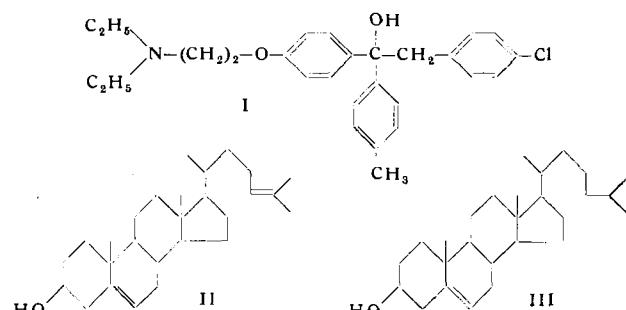
Freie SH-Gruppen in reduziertem Haarkeratin bestimmen H. H. Stein und J. Guaraccio durch Blockierung mit Jodacetamid und potentiometrische Titration der entstandenen Jodid-Ionen. Die zur Reduktion der SS-Gruppen mit Ammoniumthioglykolat behandelten menschlichen Haare werden zur quantitativen Entfernung der Thioglykolsäure 2 h mit Eisessig extrahiert und dann mit Isopropanol gewaschen. Etwa 20 mg Haar reagieren mit etwa 10 mg Jodacetamid unter N_2 in 10 ml Boratpuffer ($pH = 10$) in 45 min. Die Jodid-Ionen titriert man mit 10^{-3} n $AgNO_3$ bei $pH = 7-8$ potentiometrisch. Die Umsetzung der Keratin-SH-Gruppen ist quantitativ und wird durch freie Keratin-NH₂-Gruppen nicht gestört. Der Fehler wird auf $\pm 2,7\%$ geschätzt. (Analytica Chim. Acta 23, 89 [1960]). —Sü. (Rd 393)

Die Konstitution von Ostreogrycin B, einem neuen Peptid-Antibioticum mit makrocyclischer Lacton-Struktur, klärten F. W. Eastwood, B. K. Snell und A. Todd auf. Ostreogrycin ist eine Komponente des von *Streptomyces ostreogriseus* gebildeten E-129-Komplexes, einer Gruppe synergistisch wirkender Antibiotika,



und nahe mit Staphylocycin (I, R = H) verwandt. Es hat die Konstitution I, R = N(CH₃)₂ (Fp 266–268 °C, [α]_D²⁰ = −66.8°, c = 0.5 in CH₃OH). (J. chem. Soc. [London] 1960, 2286). — Ma...
 (Rd 369)

Die Hemmung der Cholesterin-Synthese mit der in den Vereinigten Staaten hergestellten und als Triparanol® verkauften Verbindung I konnten T. R. Blohm und Mitarb. aufklären. Danach hemmt Triparanol® die Reduktion von Desmosterin (II) zu Cholesterin (III). Etwas Desmosterin häuft sich im Gewebe an. Der



größte Teil des Desmosterins wird jedoch in Galleküren und andere Sterine umgewandelt und ausgeschieden. Bei Ratten senkt Triparanol® den Cholesterin-Gehalt von Blutplasma, Erythrocyten, Leber, Nebennieren, Lungen, Aorta, Skelettmuskulatur, Darm und Galle. Cholesterin im Gehirn und Fettgewebe bleibt unbeeinflußt. (Chem. Engng. News 38, Nr. 28, 36 [1960]). — Hg.

Die Bestimmung von Aminosäuren mit dithionit-reduziertem Ninhydrin beschreibt *H. Stegmann*. Die Schwierigkeit, bei der Aminosäure-Analyse mit luftfrei bereiteten, abgefüllten und aufbewahrten Ninhydrin-Lösungen arbeiten zu müssen, lässt sich umgehen, wenn man das Ninhydrin vor jeder Analysenreihe mit Natriumdithionit partiell reduziert und die wäßrige Analysenlösung mit vergleichsweise viel hochkonzentriertem Natriumacetat-Puffer versetzt. Ein Zusatz von Natriumfluorid zur Ninhydrin-Lösung

verhindert katalytische Einflüsse von Schwermetallionen weitgehend. Die Farbausbeute steigt unter diesen Bedingungen für viele Substanzen auf 100 %. Vorteilhaft ist außerdem die praktisch unbegrenzte Haltbarkeit der Vorratslösungen und die Reproduzierbarkeit der Resultate auf $\pm 2\%$. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 319, 102 [1960]). — Hg. (Rd 361)

Die Wirkung des Enzyms β -Amylase untersuchten J. A. Thoma und D. E. Koshland jr. β -Amylase spaltet von einer Stärkekette stets nur die am nicht-reduzierenden Ende stehende Maltose-Einheit ab. Das Enzym muß also in der Lage sein, zwischen endstän-

digen Maltose-Einheiten und solchen im Innern der Kette zu unterscheiden. Dies ist möglich, da der endständige Glucose-Rest an C-4 eine freie OH-Gruppe trägt. Der innere Teil der Stärkekette, in dem diese OH-Gruppen an der Kettenbildung beteiligt und daher nicht frei sind, wirkt als kompetitiver Inhibitor des Enzyms. Gleichermaßen gilt für die cyclisch gebauten Schärdinger-Dextrine: sie besitzen an keinem C-4 eine freie OH-Gruppe und hemmen daher das Enzym kompetitiv. Die Erscheinung, daß ein Molekül an seinem Ende Substrat, im Inneren aber kompetitiver Inhibitor ist, dürfte auch die Spezifität anderer am Molekülende angreifender Enzyme erklären. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3329 [1960]). — Hg. (Rd 400)

Literatur

Annual Reports on the Progress of Chemistry, Bd. LV, herausgegeben von der Chemical Society, London 1959. 1. Aufl., XV, 527 S., £ 2 geb.

Die alljährlich von der britischen Chemical Society herausgegebenen „Reports on the Progress of Chemistry“ bedürfen kaum noch einer besonderen Empfehlung. Diese handlichen, auch jedem Studenten erschwinglichen Bände bieten in der Tat einen knappen, stets zuverlässigen und mit vielen Zitaten belegten Überblick über Fortschritte auf dem Gesamtgebiet der Chemie. So ist der vorliegende Band in die Abschnitte Allgemeine und physikalische Chemie (114 S.), anorganische Chemie (57 S.), organische Chemie (175 S.), Biochemie (46 S.), analytische Chemie (41 S.) und Kristallographie (37 S.) unterteilt. Ihm ist ein Verzeichnis aller zitierten Autoren beigegeben, sowie ein Sachregister, das allerdings bei weitem nicht die wünschenswerte Ausführlichkeit besitzt. Dies ist insofern bedauerlich, als der Band — wie sich bei der Lektüre zeigt — für eine ungewöhnlich große Zahl chemischer Probleme in der einen oder anderen Form einen Zugang zur Literatur des Jahres eröffnet.

H. Grünwald [NB 682]

Praxis der Mikrophotographie, von Hans-Henning Heunert, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. 2. Aufl., VII, 96 S., 80 Abb., geb. DM 19.80.

Der Autor kennt den Umgang mit sehr verschiedenen Mikro- und Makro-Objekten, die Methoden und ihre photographische Erfassung. Aus jahrelangen Erfahrungen als Leiter mikrophotographischer Kurse kennt er auch die Nöte der weniger Erfahrenen; er hat seinen Abriß für den Wissenschaftler und den technischen Assistenten geschrieben und in 2. Auflage (1. Auflage 1953) sehr erweitert herausgebracht.

Heunert hat das Buch nicht etwa nur in Richtung neuer Mikrogeräte erweitert, sondern auch in bezug auf die immer zahlreicheren Anwendungsbereiche. Er behandelt zunächst alle Voraussetzungen der mikroskopisch-(photographischen) Apparatur, die notwendigsten optischen Grundbegriffe in einfacher, kurzer Form für den Bedarf im Alltag, die oft verwendeten Optik-Teile, die Kameratypen, und geht dann im Teil II zu den mikroskopischen Untersuchungsverfahren in allen Beleuchtungsarten über: auffallendes und durchfallendes Licht mit allen Varianten, auch Polarisation, Fluoreszenz-Untersuchung usw.

Das Kapitel III widmet Heunert besonders der mikro-photographischen Technik, dem Aufnahme-Material, der Empfindlichkeit der Schwarz-Weiß- und Color-Materialien; er behandelt Farbfilter, die Lichtmessung, die Scharfeinstellung usw. Es folgen die Negativ-Entwicklung, die Positiv-Verfahren, die Farbaufnahme.

Das Wichtigste in dem (kunstdruck-technisch sehr gut aufgemachten) Buch sind Beispiele über Fehler mikroskopischer und photographischer Art und deren Vermeidung sowie eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Lampentypen aller optischen Werke einschließlich der modernen Elektronen-Blitzgeräte.

Dem Referenten scheinen ganz besonders wichtig jene „Ratschläge aus der Praxis für die Praxis“ (Kapitel IV), worin die Anwendung der stufenweisen Focus-Einstellung, also der additiven Mikro-Photographie in verschiedener Schärfentiefe beschrieben wird, ferner die Anwendung und Auswirkung der schießen Beleuchtung im Mikroskop (nach Ernst Abbe; leider viel zu sehr ver nachlässigt).

Schließlich wird die reflex-mindernde Aufnahmetechnik glänzender Objekte und die Pflege des Mikroskopes behandelt.

Dieser handliche Abriss in 2. Auflage ist für viele im Laboratorium, besonders aber für den technischen Assistenten von außerordentlicher Bedeutung. Man kann ihn überall dorthin empfehlen, wo die Mikrophotographie im Nebenberuf ausgeübt wird, jeder wird brauchbare Anleitungen finden.

H. Reumuth [NB 685]

Klinische Laboratoriumsdiagnostik, herausgegeben von N. Henning. Verlag Urban & Schwarzenberg, München und Berlin 1960. 2. Aufl., XVI, 700 S., 203 Abb., 9 Farbtafeln, geb. DM 68.—.

„Methodenbücher“ für den „Laborarzt“ gibt es genug. Man wird also sehr kritisch sein, wenn ein neues Buch dieser Art erscheint. (Dem Rezensenten ist die 1. Auflage des genannten Werkes nicht bekannt.) Die jetzt herausgegebene 2. Auflage hält auch gegenüber hohen Erwartungen stand. Das Buch ist erstaunlich vielseitig. Es enthält die wichtigsten klinischen, klinisch-physiologischen, klinisch-chemischen und serologischen Methoden. Naturgemäß ist in einem so lebendig gesteckten Rahmen die reine „klinische Chemie“ im Vergleich mit anderen ausgesprochen chemischen Methodenbüchern recht knapp behandelt. Für viele klinische Laboratorien, die nicht die Möglichkeit zu schwierigen Untersuchungen oder zur kritischen Auswahl von Methoden haben, ist das aber nur ein Vorteil. Die hier vorgeschlagenen Arbeitsweisen können teilweise als zuverlässige „Standardmethoden“ angesehen werden. Die Mitarbeit zahlreicher Fachkollegen für die so sehr verschiedenen Untersuchungsrichtungen gewährt auch für die anderen darstellten Gebiete das gleiche Maß an Zuverlässigkeit. Über das rein Methodische hinaus finden sich viele wichtige Angaben über physiologische Zusammenhänge, über Normalwerte und über die Indikation zu jeder Untersuchungsmethode. Das Buch kann also uneingeschränkt empfohlen werden.

H. Staudinger [NB 689]

Laboratory Distillation Practice, von E. A. Coulson und E. F. G. Herington. Interscience Publishers Inc., New York 1958. 1. Aufl., X, 166 S., 85 Abb., 2 Tab., geb. \$ 4.50.

Neben der für das Laboratorium besonders wichtigen Blasendestillation werden auch speziellere Verfahren, z. B. die azeotropie und extraktive Destillation, die Anwendung niederer Temperaturen und Drücke einschließlich der Molekulardestillation, die kontinuierliche Arbeitsweise sowie die Messung von Gleichtewichten berücksichtigt. Die Theorie der einfachen Blasendestillation wird durch Interpretation der Rayleigh-Gleichung, die der diskontinuierlichen und kontinuierlichen multiplikativen Verfahren an Hand von McCabe-Thiele-Diagrammen und der Fenske-Gleichung erläutert. Bau- und Wirkungsweise von Apparatetypen und Hilfsgeräten werden sehr eingehend erklärt; doch kann kaum ein Überblick über die gegenwärtigen apparativen Möglichkeiten gewonnen werden, zumal die Literaturhinweise ziemlich spärlich sind. Des öfteren werden für den Benutzer auf dem Kontinent Umrechnungen in das CGS-System notwendig. Im Hinblick auf eine bereits früher besprochene Veröffentlichung¹⁾ dürfte dieses Buch vor allem dann von Interesse sein, wenn die eingangs genannten spezielleren destillativen Verfahren angewendet werden müssen.

A. Bittel [NB 686]

¹⁾ Angew. Chem. 70, 614 [1958].

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 Heidelbg.

© 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.