

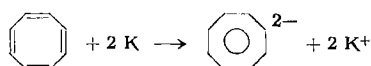
Radioaktive Niederschläge aus der Atmosphäre. Das Health and Safety Laboratory der US-Atomic Energy Commission in New York berichtet über Messungen der Gesamtsplattprodukt-Aktivität sowie die Ablagerung von ^{90}Sr , ^{89}Sr , ^{137}Cs , ^{95}Zr , ^{144}Ce , ^{91}Y und des zu Untersuchungszwecken in die Atmosphäre injizierten ^{185}W . Bei der Probenahme wurde das unlösliche Material ausgefiltert, das lösliche an einem Ionenaustauscher adsorbiert. ^{90}Sr lag quantitativ löslich vor, ^{89}Sr nahezu, während bei ^{137}Cs 22 % unlöslich waren, bei den übrigen Isotopen etwa die Hälfte, bei ^{95}Zr 68 %. Die Ansammlung der Aktivität am Boden unter Berücksichtigung der Zufuhr und des radioaktiven Zerfalls betrug während des Jahres 1958 in New York 2 Curie/km² und das Aktivitätsniveau am 1. 1. 1959 0,7 C/km². Weniger als 3 % davon entfallen auf die langlebigen $\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ und $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$. Bei Fortsetzung der Bombenexplosionen muß man also auch die kurzlebigen Aktivitäten berücksichtigen. New York ist repräsentativ für mittlere Breiten, in denen die Aktivität zwar am höchsten ist, aber nur um etwa einen Faktor 4 höher als anderswo. (Science [Washington] 131, 1711 [1960]). —Sn. (Rd 418)

Magnesiumhydrid läßt sich unter milden Bedingungen in ausgezeichneter Ausbeute aus den Elementen darstellen, wenn man in Gegenwart von Katalysatoren arbeitet. Als solche eignen sich nach J. P. Faust, E. D. Whitney, H. D. Batha, T. L. Heying und C. E. Fogle ungesättigte Alkylhalogenide. Vorteilhafterweise behandelt man das Magnesium mit Allyljodid, Propargylbromid und etwas Jod in einer Kugelmühle unter N_2 vor und erhitzt es dann unter 5 atm H_2 -Druck auf 175 °C. MgH_2 entsteht in 99,6 % Ausbeute. Aus dem Auftreten von Äthan, Propan, Propylen und Spuren höherer Kohlenwasserstoffe wird geschlossen, daß die Reaktion über die intermediäre Bildung von Organomagnesiumhalogeniden und deren Pyrolyse verläuft. (J. appl. Chem. 10, 187 [1960]). —Ko. (Rd 417)

In der Atmosphäre befindliches Jod wird rasch adsorbiert. In Kernreaktoren entsteht bei der Uran-Spaltung oder bei der Bestrahlung von Tellur radioaktives Jod. Dieses kann bei Reaktorunfällen als Dampf in die Atmosphäre gelangen (Plutonium-erzeugender Reaktor in Windscale/Engl.). A. C. Chamberlain und Mitarbeiter fanden, daß dampfförmiges Jod von Oberflächen aller Art (Häuserwände, Gras) sehr rasch adsorbiert wird, so daß die Luft einige Meter von einer Oberfläche entfernt in wenigen Minuten wieder jod-frei ist. Jod, das an Schwebeteilchen adsorbiert ist, verschwindet allerdings langsamer aus der Atmosphäre, nämlich in dem Maß, wie das als Adsorbens wirkende Aerosol altert. (Meeting Faraday Soc., Bristol, 17. Sept. 1960). —Hg. (Rd 429)

Die Messung hoher Kristallisations-Geschwindigkeiten gelingt nach J. H. Magill, wenn die Kristallbildung mit dem Auftreten einer Strömungsdoppelbrechung verbunden ist. Man bringt die geschmolzene Probe (z. B. Nylon 66 in heißem Silicon-Öl) zwischen zwei gekreuzte Nicolische Prismen und bestimmt photometrisch die beim Abkühlen der Probe einsetzende Depolarisation eines polarisierten Lichtstrahls. Das Verfahren ist auch zur Schmelzpunktbestimmung brauchbar. (Nature [London] 187, 770 [1960]). —Hg. (Rd 428)

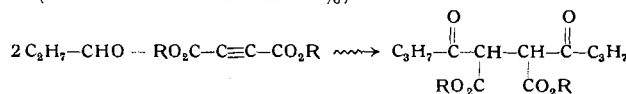
Ein aromatisches System ist das Cyclo-octatetraenyl-Dianion. Gibt man zu einer Lösung von Cyclo-octatetraen (nicht aromatisch) in Tetrahydrofuran 2 Mol Kalium, so reagieren diese Komponenten nach:



Th. J. Katz fand im kernmagnetischen Resonanzspektrum des Salzes eine scharfe Linie, die praktisch an der gleichen Stelle liegt wie die Resonanzlinie des Cyclo-octatetraens. Durch die Aufnahme zweier Elektronen sollte eine Abschirmung der H-Atome eintreten und die Resonanzlinie des Dianions entsprechend bei höheren Frequenzen liegen. Da dies nicht der Fall ist, muß der Abschirmungseffekt durch eine etwa gleich große Verschiebung nach niedrigen Frequenzen kompensiert werden, wie sie für aromatische Moleküle charakteristisch ist. Daraus folgt, daß der achtegliedrige Ring mit 10 π -Elektronen eben und resonanz-stabilisiert ist. Diese Beobachtung stimmt mit der Voraussage der Molekül-Orbital-Theorie überein, daß ein System mit $(4n + 2) \pi$ -Elektronen in hohem Maße resonanz-stabilisiert sein soll (hier: $n = 2$). (J. Amer. chem. Soc. 82, 3784 [1960]). —Hg. (Rd 422)

Die Bestimmung von Selen in Spuren bis herunter zu 0,02 μg ist nach J. H. Watkinson fluorometrisch mit 3,3'-Diaminobenzidin als Reagens möglich. Nach entsprechender Vorbehandlung der Probe wird das 4wertig vorliegende Selen zunächst durch Extraktion als Toluol-3,4-dithiol-Komplex aus wenigstens 6 n salzsaurer Lösung angereichert. Hierzu gibt man zu je 85 ml wäßriger salzsaurer Probelösung 4 ml einer 1 %igen Suspension von Zink-Toluol-3,4-dithiol in 96 %igem Äthanol und extrahiert je einmal mit 10 ml und 5 ml einer Mischung von Äthylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff (1:1). Die vereinigten Extrakte werden mit 10 Tropfen Salpetersäure und 1 ml 72 %iger Perchlorsäure versetzt. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser und 2 ml 2,5 m Ameisensäure aufgenommen und mit 7 m Ammoniak bis zum Umschlag von m-Kresolpurpur nach gelb versetzt. Man gibt 2 ml einer 0,5 %igen wäßrigen Lösung von Benzidinium-tetrachlorid zu, verdünnt auf 45 ml und versetzt nach 30 bis 40 min mit Ammoniak bis zum Indikatorumschlag nach purpur. Nach Verdünnen auf 50 ml wird mit 10 ml Toluol extrahiert. Der Extrakt wird mit CaCl_2 getrocknet und mit Licht von etwa 420 nm bestrahlt. Man mißt die Intensität der bei 550–600 nm liegenden Fluoreszenzbande. (Analytic. Chem. 32, 981 [1960]). —Bd. (Rd 436)

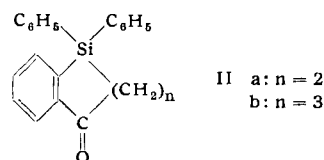
Die Addition von Aldehyden an Maleinsäure-, Fumarsäure- und Acetylendicarbonsäure-ester gelang R. H. Wiley und J. R. Harrell durch γ -Bestrahlung. Bei der Addition von n-Butyl-, iso-Butyl- und Benzaldehyd betragen die G-Werte (G-Wert = Ausbeute an Produkt pro 100 eV absorbierter Strahlungsenergie) 9, 35 bzw. 70, die chemischen Ausbeuten betragen 84, 27 bzw. 9 %. Aus Maleinsäure-ester und n-Butyraldehyd erhält man nach der Verseifung γ -Oxoheptancarbonsäure. An Acetylendicarbonsäure-ester addieren sich 2 Mol Aldehyd mit G-Werten zwischen 11 und 54 (Ausbeuten zwischen 9 und 31 %):



Man kann annehmen, daß es sich hier um eine Radikalkettenreaktion handelt, da die gleichen Produkte entstehen, wenn man die Reaktion mit zerfallenden Peroxyden startet. (J. org. Chemistry 25, 903 [1960]). —Wo. (Rd 415)

Als Urtitersubstanz für alkalimetrische und komplexometrische Titrations schlagen J. E. Powell, J. S. Fritz und D. B. James den Cadmium-Komplex der N-Hydroxyäthyl-(äthylendiamin)-N,N',N''-triessigsäure vor. Die Verbindung ist leicht herzustellen, nicht hygroskopisch, praktisch unbegrenzt haltbar sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 110 °C (Trocknungstemperatur) und hat ein hohes Molekulargewicht (388,66). Der Komplex ist eine einbasische Säure mit einer Dissoziationskonstanten von $2,7 \cdot 10^{-3}$ bei einer Ionenstärke von 0,1. Dementsprechend ist der Potentialsprung bei Titration mit 0,1 n KOH beträchtlich größer als bei der Titration von K-Hydrogenphthalat und nur ein geringes kleiner als bei der Titration gegen Salzsäure. Zur Herstellung einer Cadmium-Urtiterlösung für die Einstellung z. B. einer Äthylendiamintetraessigsäure-Maßlösung wird der organische Anteil der oben genannten Cadmiumverbindung durch 2 bis 3 min langes Kochen der schwach schwefelsauren Lösung (pH 1,3) mit Kaliumperoxydisulfat zerstört. (Analytic. Chem. 32, 954 [1960]). —Bd. (Rd 434)

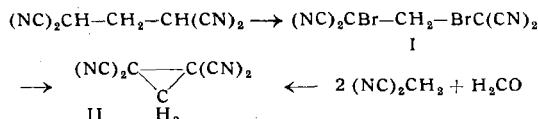
Zweikernige Silicium-Heterocyclen stellten D. Wittenberg, P. B. Talukdar und H. Gilman durch intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion dar. 3-Triphenylsilyl-propionsäure (I, Fp 145 bis 146 °C), aus 3-Triphenylsilyl-propanol-(1) durch Chromsäure-Oxydation in 54 % Ausbeute gewonnen, wurde mit Thionylechlorid in das



Chlorid übergeführt. Dieses ergab beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2:3-Benzo-1,1-diphenyl-1-silacyclohexen-(2)-on-(4) (IIa, Fp 127 bis 128 °C, Ausb. 48 %). Ebenso ließ sich 4-Triphenylsilyl-buttersäure (III, Fp 171 bis 173 °C) aus 4-Triphenylsilyl-butanol-(1) darstellen (Ausb. 73 %), in das Chlorid

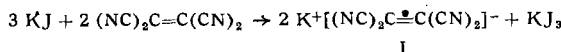
überführen und zum 2:3-Benzo-1.1-diphenyl-1-silacyclohepten-(2)-on-(4) (IIb) umsetzen (Fp 105 bis 106 °C, Ausb. 18%). Triphenylsilyl-essigsäure (IV, Fp 177 bis 177,5 °C) entstand bei der Chromsäure-Oxydation von Triphenylsilyl-äthanol in 20% Ausbeute; bei der Behandlung mit Thionylchlorid wurde jedoch die Si-C-Bindung gespalten. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3608 [1960]). —Ko. (Rd 416)

1.1.2.2-Tetracyano-cyclopropan stellten R. M. Scribner, G. N. Sausen und W. W. Prichard dar. Sie bromierten 1.1.3.3-Tetracyano-propan mit N-Bromsuccinimid. Dem mit 89–93% Ausbeute entstehenden, instabilen Dibrom-Derivat kommt wahrscheinlich die Struktur I zu. Es reagiert mit KJ in wäßrigem Aceton zum 1.1.2.2-Tetracyano-cyclopropan (II). Die Ausbeute dieses zweiten Schrittes beträgt 78%. Mit einer Gesamtausbeute von



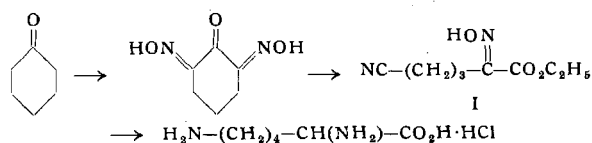
85% erhält man II, wenn man eine wäßrige Lösung von Malonitril und Formaldehyd in Gegenwart einer Spur β -Alanin mit Bromwasser versetzt und bei 45 °C 1 h rührt. II (Fp 223 °C) reagiert nicht mit Brom in CCl_4 , N-Bromsuccinimid in kochendem Acetonitril, SeO_2 in kochendem Dioxan, heißem Sulfurylchlorid und diazotiertem m-Chloranilin. Die H-Atome der Methylengruppe sind also nicht aktiviert. Allerdings löst sich II in 1 M NaOH, doch ist dies wahrscheinlich auf eine teilweise Verseifung der Nitrilgruppen zurückzuführen, da 3.3-Dialkyl-Derivate von II die gleiche Löslichkeit zeigen. (J. org. Chemistry 25, 1440 [1960]). —Hg. (Rd 423)

Tetracyanoäthylen oxydiert Metalle, wenn man es bei Raumtemperatur in Acetonitril z.B. mit Mg, Al, Zn oder Cu rührt. Es entstehen Verbindungen, in denen das Tetracyanoäthylen-Anionradikal (I) vorliegt, was durch Messung der elektronenparamagnetischen Resonanz bewiesen werden konnte. Das Kaliumsalz, welches sich nach der Gleichung



mit 51% Ausbeute bildet, ist eine feste, violette Verbindung, die an der Luft mehrere Wochen stabil ist und in inerte Atmosphäre 3 h auf 150 °C erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. In Lösung ist das Radikal gegenüber Sauerstoff und — etwas weniger — auch gegen Wasser empfindlich. Mit letzterem reagiert das Kaliumsalz in 76-proz. Ausbeute zum Kalium-tricyanoäthenolat. (O. W. Webster, W. Mahler u. R. E. Benson, J. org. Chemistry 25, 1470 [1960]). —Hg. (Rd 432)

Lysin aus Cyclohexanon synthetisierten A. F. Ferris und Mitarbeiter. Cyclohexanon wird mit Methylnitrit/HCl in 2.6-Stellung zweifach nitrosiert. Das in 75% Ausbeute gebildete 2.6-Dioximinocyclohexanon setzt man in Äthanol/Natriumäthanolat mit Essigsäureanhydrid zum 5-Cyano-2-oximinovaleriansäure-äthylester



(I) um (Ausbeute 92%). I läßt sich über Raney-Nickel in Acetonhydrid/Natriumacetat zum Lysinäthylester hydrieren. Hydrolyse mit HCl ergibt DL-Lysin-monohydrochlorid (92% bezogen auf I). Die Gesamtausbeute an Lysin-HCl beträgt 63%. (J. org. Chemistry 25, 1302 [1960]). —Hg. (Rd 430)

Die Lokalisierung chromatographischer Zonen ist durch thermometrische Messung möglich. Da Adsorption und Desorption chromatographierbarer Substanzen mit thermischen Effekten verbunden sind, wandert mit der Zone jeweils auch ein Temperaturgradient durch die Säule hindurch. Bringt man nun nach M. Blumer innerhalb der Säule einen sehr kleinen Thermistor an, so kann bei geeigneter Verstärkung des von diesem bei Temperaturänderung gegebenen elektrischen Signals das Durchtreten der einzelnen Zonen oder der Fronten von Elutionsmitteln durch die Ebene, in welcher sich der Thermistor befindet, angezeigt werden. Der Anschluß an einen Schreiber ist möglich. Wird der Thermistor nahe am Kolonnenende angebracht, so kann auf diese Weise auch bei ungefärbten Substanzen erkannt werden, wann ein Wechsel der Vorlage wegen des Durchtritts einer neuen Komponenten notwendig

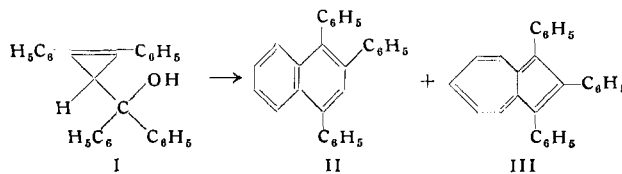
ist. Bei entsprechender Ausführung geben noch weniger als 100 μg Substanz ein Signal ausreichender Intensität. Das Prinzip kann sowohl bei Frontanalysen als auch bei Elutions- und Verdrängungsanalysen angewendet werden. (Analytic. Chem. 32, 772 [1960]). —Bd. (Rd 435)

Eine Mischung von Perchlorsäure und Perjodsäure zur nassen Veraschung organischer Substanzen empfehlen G. F. Smith und H. Diehl. Lösungen, die z.B. 1,5 g H_5JO_6 in 15 ml etwa 70%iger Perchlorsäure mit einem Zusatz von einigen Milligrammen V_2O_5 als Katalysator enthalten, besitzen ein großes Oxydationspotential und zerstören organische Substanzen bereits bei relativ niedrigen Temperaturen. So beginnt der Angriff auf Cellulose bereits bei 40 °C. Infolge der Anwesenheit von Perjodsäure entstehen aus großen, komplex zusammengesetzten organischen Molekülen durchweg Verbindungen, welche in Perchlorsäure wesentlich leichter löslich sind als die, welche bei der Veraschung mit Salpetersäure und Perchlorsäure erhalten werden. Diese leichter löslichen Bruchstücke werden dann von der Perchlorsäure auch leichter und schneller oxydiert. Cellulose, Zucker, Eiweiß, Kohle, Leder, Nylon, Kunststoffe auf Methacrylsäurebasis u.a. werden z.T. in wenigen Minuten vollständig aufgeschlossen. Die Reaktion ist ungefährlich. (Talanta 4, 185 [1960]). —Bd. (Rd 433)

Dichlorcarben aus Hexachloraceton erhielten P. K. Kadaba und J. O. Edwards sowie F. W. Grant und W. B. Cassie. So bildet sich aus Benzalanilin in trockenem Petroläther mit Natriummethylat und Hexachloraceton 1.2-Diphenyl-3.3-dichloräthylenimin mit 61% Ausbeute. Aus Cyclohexen erhält man unter gleichen Bedingungen 2.2-Dichlor-bicyclo[4.1.0]heptan mit 47% Ausbeute. Verwendet man statt Petroläther absolutes Methanol als Lösungsmittel, so steigt die Ausbeute des Bicycloheptan-Derivates auf 59%. (J. org. Chemistry 25, 1431, 1433 [1960]). —Hg. (Rd 431)

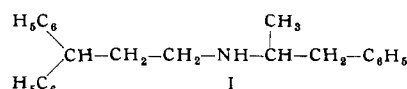
Bei der Markierung ungesättigter Fettsäuren mit ^3H nach der Methode von Witzbach (Inkubation der Säure mit Tritium-Gas) lagert sich das Tritium an eine der Doppelbindungen an. So entsteht aus Ölsäure-methylester ^3H -markierter Stearinsäure-methylester, aus Linolensäure-methylester bilden sich 12.13- ^3H -Oleat und 9.10- ^3H - Δ^{12} -Octadecensäure-methylester. Daneben tritt praktisch keine Substitution von Wasserstoffatomen durch ^3H ein, wie man sie bei gesättigten Verbindungen beobachtet. Nach 18-tägiger Inkubation enthielten die rohen Produkte 8 bis 14 me Tritium, wovon 76–82% nach der Reinigung noch vorhanden waren. (E. P. Jones und Mitarbeiter, J. org. Chemistry 25, 1413 [1960]). —Hg. (Rd 427)

Eine ungewöhnliche Umlagerung in der Cyclopropan-Reihe beobachteten R. Breslow und M. Battiste: Dehydratisiert man das Δ^1 -1.2-Diphenylcyclopropenyl-diphenylcarbinol (I), z.B. durch Behandeln mit Acetylchlorid bei Raumtemperatur, so bilden sich zwei chromatographisch trennbare Produkte: eine weiße, bei 162–163 °C schmelzende Verbindung, die als 1.2.4-Triphenyl-naphthalin (II) identifiziert werden konnte. Die in geringerer Ausbeute entstehende Substanz ist blau, schmilzt bei 216–217 °C und erwies sich als 1.2.3-Triphenylazulen (III).



I erhält man aus Δ^1 -1.2-Diphenyl-3-carbomethoxycyclopropan und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther (Fp 173,5 bis 174,5 °C, Ausb. 60–70%). (J. Amer. chem. Soc. 82, 3626 [1960]). —Hg. (Rd 420)

Eine neue Substanz mit coronargefäß-erweiternder Wirkung ist N-[3'-Phenylpropyl-(2')]-1.1-diphenylpropyl-(3)-amin (I). Die Verbindung enthält ein asymmetrisches C-Atom, doch sind beide Antipoden gleich wirksam. Sie wird als Segontin® von den Farbwerken



Hoechst in den Handel gebracht (als Lactat zur oralen Applikation, als Gluconat zur intravenösen Injektion). Die Injektion von 1 mg Segontin in die linke Coronararterie des Hundes führt zu einer mittleren Erhöhung der Durchblutung um 110%. (E. Lindner, Arzneimittel-Forsch. 10, 569 [1960]). —Hg. (Rd 426)