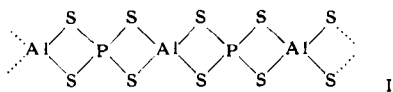


am 8. Februar 1961

[VB 435]

[VB 444]

an der Luft (H_2S -Entwicklung). Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P 222-D_2^1$, Gitterdimensionen $a = 5,61 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $b = 5,67 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $c = 9,05 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Aus der Dichte von $1,99 \text{ g/cm}^3$ ergeben sich 2 Formeleinheiten je Elementarzelle. Auf Grund der berechneten Punktlagen enthält



die Verbindung eindimensional unendliche Kettenmolekeln (I), in denen Al- und P-Atome tetraedrisch von S umgeben sind (Schichten paralleler Fadenmolekeln). Al-S- und P-S-Abstände in der a -Richtung $2,1_8 \text{ \AA}$ und $2,1_2 \text{ \AA}$, in der b -Richtung $2,1_8 \text{ \AA}$ und $2,0_8 \text{ \AA}$, kürzeste S-S-Abstände zwischen 2 Nachbarketten $3,7_8-3,8_8 \text{ \AA}$. (Naturwissenschaften 47, 495 [1960]). —Ma. (Rd 519)

Pyrazin-Metallhalogenid-Komplexe von Cu^+ , Ni^{2+} und Co^{2+} stellen A. B. P. Lever, J. Lewis und R. S. Nyholm dar. Mit Cu^+ entstanden diamagnetische 2:1-Komplexe, z. B. $(C_4H_4N_2)Cu_2J_2$, die die Koordinationszahl 2 aufweisen und in denen beide N-Atome des Pyrazins an Metall gebunden sind. Ni^{2+} bildete paramagnetische Komplexe mit 1, 2 oder 4 (substituierten) Pyrazin-Molekülen pro Nickel-Ion. Die ersten sind hochpolymere Verbindungen, bei denen die Koordinationszahl 6 durch Brückenbindungen über die Pyrazin-Moleküle und die Chlor-Atome erreicht wird. Eine Ausnahme bildet 2,5-Dimethylpyrazin-nickeldibromid, das diamagnetisch ist. Die Kobalt-Komplexe ähneln den Nickelverbindungen. (Nature [London] 189, 58 [1961]). —Ko. (Rd 614)

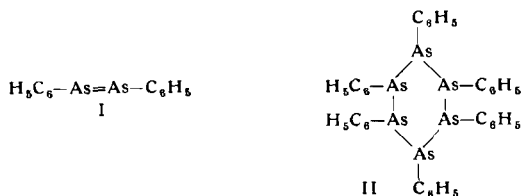
Eine Schnellmethode zur Bestimmung von radioaktivem Krypton und Xenon haben R. C. Koch und G. L. Grandy entwickelt. Die Gase werden in einem gekühlten Aktivkohlebett gesammelt. Anschließend trennt und bestimmt man Krypton und Xenon gaschromatographisch, wobei man als Säulenfüllung Aktivkohle und als Trägergas Helium benützt. Krypton wird zuerst eluiert. (Analytic. Chem. 33, 43 [1961]). —Ko. (Rd 615)

Die coulometrische Titration von Plutonium bei konstantem Potential beschreibt W. D. Shultz. Man oxydiert das Plutonium mit rauchender Perchlorsäure zu Pu^{4+} und reduziert dieses in verd. H_2SO_4 oder $HClO_4$ mit einem Überschuß Fe^{2+} , das coulometrisch bei konstantem Potential aus Fe^{3+} erzeugt wird. Überschüssiges Fe^{3+} wird wiederum bei konstantem Potential zurücktitriert. (Analytic. Chem. 33, 15 [1961]). —Ko. (Rd 616)

Ein neuer Nachweis für schwefelhaltige anionische Detergentien, z. B. von Schwefelsäureestern, $R-OSO_3^-$, oder Sulfonsäuren, $R-SO_3^-$, $R > C_6$, besteht in der Überführung in die Triphenyl-tetrazolium-Salze, Extraktion mit Dibromäthan und Reduktion des Triphenyl-tetrazolium-Kations mit einem Reduktionsmittel, z. B. Hydrosulfit, nach Freisetzung mit Trimethyl-cetylammiumchlorid. Bei der Reduktion wird das rot gefärbte Formazan gebildet. Empfindlichkeitsgrenze $1-5 \cdot 10^{-6}$. Detergentien wurden u. a. in Weinen, Bieren und Milch nachgewiesen. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 251, 1515 [1960]). —Ma. (Rd 518)

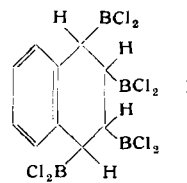
Eine neue Tüpfelreaktion für Fluorid. In einer schwach gelbgrünen Lösung von $Fe(III)$ -rhodizonat und $AgNO_3$ setzt F^- -Ion Rhodizonat frei, so daß blaueschwarzes Ag-Rhodizonat gebildet wird (Ausführung auf Tüpfelplatte oder imprägniertem Filterpapier); Nachweisgrenze: $15 \mu\text{g}$ in $0,05 \text{ cm}^3$. Sulfid stört durch Bildung von schwarzem Ag_2S . (Mikrochim. Acta 1960, 703). —Ma. (Rd 520)

Die Struktur des Arsenobenzols untersuchten S. E. Rasmussen und J. Danielsen. Arsenobenzol wird gewöhnlich als I formuliert, doch sind Doppelbindungen zwischen höheren Atomen als Sauerstoff selten. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die AsC_6H_5 -Gruppen zu je drei oder sechs miteinander verknüpft sein müssen.



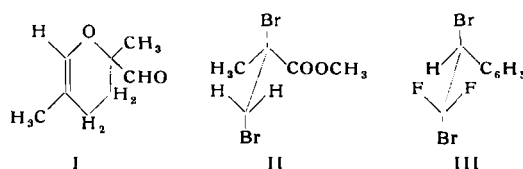
Die Patterson-Projektion längs der b -Achse spricht für einen nicht ebenen Ring aus sechs As-Atomen, d. h. für die Struktur II, in der die As-Atome etwa $2,4 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind. (Acta chem. scand. 14, 1862 [1960]). —Hg. (Rd 596)

Die Borierung aromatischer Verbindungen mit Dibortetrachlorid gelang W. B. Fox und T. Wartik. Benzol liefert mit B_2Cl_4 bei Zimmertemperatur Dichlor-phenylboran (84,5 % Ausb. nach 85 Tagen). Naphthalin addiert 2 Moleküle B_2Cl_4 zu einer blaßgelben,



viscosen Flüssigkeit der Formel $C_{10}H_8B_4Cl_8$ (I). Beim Behandeln von I mit konz. Alkali bei 160°C entstand Tetralin. (J. Amer. chem. Soc. 83, 498 [1961]). —Ko. (Rd 618)

Eine weitreichende Kernresonanz-Spin-Spin-Kopplung in gesättigten Molekülen fanden D. R. Davis, R. P. Lutz und J. D. Roberts. In allen Fällen war eine Konformation durch Ringbildung festgelegt oder zumindest stark bevorzugt. So wird die Resonanzlinie des Aldehyd-Protons in dimerem Methacrolein (I) durch Kopplung mit einem β -Ringproton in ein Dublett aufgespalten. In α,β -Dibrom-isobuttersäure-methylester (bevorzugte Konformation II) koppelt eines der β -Protonen mit den Protonen der C-Methyl-Gruppe. Auch zwischen Wasserstoff und Fluor wurde weitreichende Kopplung beobachtet. So zeigt sich im ^{19}F -Spektrum

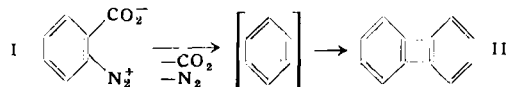


von III eine starke Koppelung des α -Protons mit beiden Fluor-Kernen sowie eine schwache Koppelung zweier Phenyl-Protonen mit dem stärker koppelnden Fluor-Kern. (J. Amer. chem. Soc. 83, 247 [1961]). —Ko. (Rd 619)

Biphenyl-Derivate aus Jodbenzol-Derivaten erhielten Walter Wolf und N. Kharasch durch Bestrahlung der Jodverbindungen in aromatischen Lösungsmitteln. Raumtemperatur und monochromatisches UV-Licht (2537 \AA) bewirken, daß Nebenreaktionen nur in geringem Maße auftreten. Die Jod-Kohlenstoff-Bindung wird homolytisch gespalten, das Aryl-Radikal reagiert mit dem Lösungsmittel. Zum Beispiel erhält man so aus o-Jod-phenol und Benzol mit 60–70 % Ausbeute chromatographisch reines 2-Hydroxy-biphenyl. Zahlreiche weitere Biphenyle sowie p-Terphenyl und p-Quaterphenyl wurden auf gleiche Weise dargestellt. (J. org. Chemistry 26, 283 [1961]). —Hg. (Rd 604)

Der Energieinhalt des ATP, ADP und AMP sowie der 1-Phosphoglycerinsäure wurde nach dem LCAO-MO-Verfahren von K. Fukui und Mitarb. abgeschätzt. Als Maßstab für die Reaktionsfähigkeit der Phosphatbindung wird der „Superdelokalisationsgrad“ angesehen. Der errechnete Energieinhalt des ATP ist zwar größer als der Energieinhalt des AMP und der 1-Phosphoglycerinsäure, doch kann die einzigartige Rolle des ATP als Energiedonor nicht allein durch die Pyrophosphat-Bindungen erklärt werden. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahmen anderer Bearbeiter, die einen Teil des „Energiegehalts“ des ATP einer Wechselwirkung zwischen den beiden letzten Phosphatgruppen und der Aminogruppe des Adenins zuschreiben. (Bull. chem. Soc. Japan 33, 1214 [1960]). —Re. (Rd 587)

Gasförmiges Benz-in glauben R. S. Berry, G. N. Spokes und R. M. Stiles nachgewiesen zu haben: bei der Blitzlichtphotolyse von I erhält man Biphenylen (II) und Triphenylen. Nimmt man das Spektrum des Reaktionsgemisches auf, so zeigt sich folgendes: 1 msec nach dem Blitz: Biphenylen. — 200 μsec nach dem Blitz: Biphenylen, außerdem unterhalb $270 \text{ m}\mu$ intensive Absorption. — 10 μsec nach dem Blitz: langwellige Absorption des Biphenylens kaum wahrzunehmen, dafür starke Absorption unterhalb $270 \text{ m}\mu$, die zwischen 238,5 und $241,5 \text{ m}\mu$ ein breites Maximum besitzt und unterhalb $230 \text{ m}\mu$ besonders kräftig ist. Diese Absorption wird in Analogie zum Pyridin-Spektrum gasförmigem Benz-in zugeschrieben:

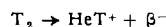


(J. Amer. chem. Soc. 82, 5240 [1960]). —Hg. (Rd 586)

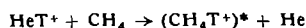
Den Mechanismus der Wiltbach-Markierung studierten T. H. Pratt und R. Wolfgang an der Reaktion zwischen Tritium und Methan. Die Kinetik der CH_3T -Bildung folgt der Beziehung

$$\text{Geschwindigkeit} = 9,2 \cdot 10^6 a + 7,4 \cdot 10^7 a^{3/2} + 7,8 \cdot 10^8 a^2$$

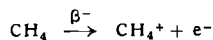
(a = Tritium-Konzentration in mc/cm^3). Der erste (lineare) Term entspricht einem zerfallsinduzierten Mechanismus:



Das Molekül-Ion HeT^+ reagiert wahrscheinlich nach

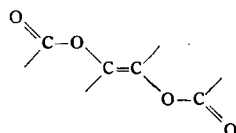


weiter; Zerfall des angeregten CH_4T^+ ergibt CH_3T . Der zweite Term mit $a^{3/2}$ entspricht einem strahlungsinduzierten Mechanismus:

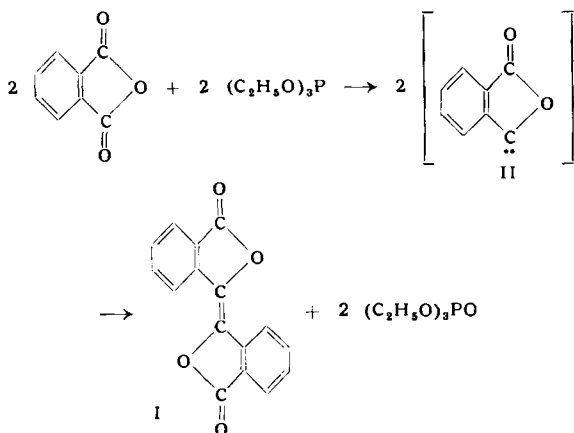


CH_4^+ reagiert mit T_2 weiter. Der relativ kleine quadratische Term entsteht wahrscheinlich durch β -Radiolyse des T_2 . Durch Nebenreaktionen bilden sich geringe Mengen markierter höherer Kohlenwasserstoffe. (J. Amer. chem. Soc. 83, 10 [1961]). —Ko. (Rd 611)

Endiol-dilactone, d. h. Verbindungen vom Typ



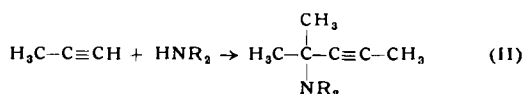
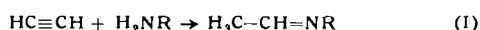
erhält man nach F. Ramirez und Mitarbeitern aus Säureanhydriden bei der Umsetzung mit Triäthylphosphit, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, (Molverhältnis 1:2). Beispielsweise bildet sich aus Phthalsäureanhydrid mit



70 % Ausbeute Biphthalyl (I), wenn man es mit Triäthylphosphit 48 h unter N_2 kocht. Es ist anzunehmen, daß intermediär das Carben (II) auftritt und zu I dimerisiert. (J. Amer. chem. Soc. 83, 173 [1961]). —Hg. (Rd 608)

Zur Reduktion von Estern beschreibt W. Enz eine Modifikation des Verfahrens von Bouveault und Blanc, bei dem man statt Natrium und Äthanol Natrium, Phenol (in äthanolischer Lösung) und etwas Chinolin verwendet. Diese Arbeitsweise ist weniger empfindlich gegen Feuchtigkeit und liefert daher Alkohole mit höheren Ausbeuten. Beispielsweise erhält man aus Phenyllessigsäure-äthylester in Gegenwart von 10 % Wasser nach Bouveault und Blanc 17 % Phenyläthylalkohol, nach der Phenol-Methode 58 % (ohne Wasser: 90 %). Das neue Verfahren eignet sich auch zur Reduktion von Aminosäure-estern mit ungeschützter Amino-Gruppe. Die Ausbeuten an Aminoalkohol betragen 50–60 %. (Helv. chim. Acta 44, 206 [1961]). —Hg. (Rd 605)

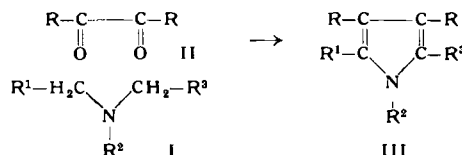
Acetylen und prim. aliphatische Amine reagieren im Autoklaven in Gegenwart von Cd- und Zn-acetat als Katalysator zu Äthylidenimininen (I) und nicht — wie früher angenommen¹⁾ — zu Vinylamininen. Setzt man unter gleichen Bedingungen sek. Amine mit Propin um, so dimerisiert sich der Kohlenwasserstoff unter gleichzeitiger



¹⁾ W. Reppel et al., Liebigs Ann. Chem. 607, 81 [1956].

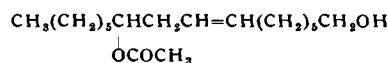
ger Anlagerung des Amins. Es entstehen N,N-Dialkyl-1,1-dimethylbutin-(2)-yl-(1)-amine (II) mit hoher Ausbeute. z. B. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$: 80 %. (J. Amer. chem. Soc. 83, 213, 216 [1961]). —Hg. (Rd 607)

Einen neuen Weg zu Pyrrolen fanden K. Dimroth und U. Pintschovius. Man kondensiert N-Alkyl-, N-Aryl- oder N-Acyl-amine, die in α - und α' -Stellung zum Stickstoff je eine aktivierte CH_2 -Gruppe besitzen (I) mit 1,2-Diketonen (II) in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat. Die Ausbeute an substituiertem Pyrrol (III) beträgt 60–80 %:



R^1 und R^3 können $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ oder $-\text{CN}$ sein. Ein Verfahren zur Synthese der bisher unbekannten Biscyanmethyl-Derivate aromatischer Amine (I, $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CN}$, $\text{R}^2=\text{Aryl}$) wurde entwickelt: man löst das Arylamin in Essigsäure und cyanmethyliert mit Paraformaldehyd und Kaliumcyanid bei 50°C. (Liebigs Ann. Chem. 639, 102 [1961]). —Hg. (Rd 606)

Konstitutionsaufklärung und Synthese des Sexuallockstoffs des Schwammspinnerwebchens (*Porthetria dispar* L.) gelangen M. Jacobson, M. Beroza und W. A. Jones. Aus dem Benzolextrakt der Hinterleibsegmente von 500 000 Weibchen wurden 20 mg einer farblosen, blaufluoreszierenden Flüssigkeit gewonnen, von der



$<10^{-7}$ γ noch die männlichen Tiere in Freilandversuchen anlockte. Die Verbindung, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, wurde als (+)-10-Acetoxy-1-hydroxy-cis-hexadecen-(7) identifiziert und die DL-Form in 0,2-proz. Ausbeute, ausgehend von Decin-(1)-ol-(4), synthetisiert. D- und DL-Form besitzen annähernd die gleiche Aktivität. (Science [Washington] 132, 1011 [1960]). —Ma. (Rd 517)

Das Verhalten menschlichen Haares hinsichtlich Hygroskopizität, Trocknen und Säurebindungsvermögen untersuchte H. Freytag. Die N-haltigen, vor allen Versuchen aus Haar mit Alkohol extrahierenden (Fett-)Stoffe erschweren bei 100 % rel. Luftfeuchte die Feuchtaufnahme; sie werden größtenteils durch Bleichen mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung entfernt. — Nicht nur Trocknen bei 105 °C, sondern auch schon bei 48 bis 50 °C verändert die Löslichkeiten ungebleichten und gebleichten Haares in Harnstoff-Bisulfit-Lösung, Salzsäure und Natronlauge erheblich, woraus auf Veränderungen in der Quervernetzung und an den Peptidbindungen des Keratins zu schließen ist. — Ungebleichtes Haar bindet größere, mit Wasser nicht auswaschbare, aber mit Pyridin-Wasser eluierbare Mengen Salz- und Schwefelsäure (Millimole/1 g) als gebleichtes. In allen Fällen ist die Bindung abhängig vom pH (zwischen 0 und 2). Das Verhalten (chemisch und physikalisch) der Haare verschiedener Personen ist außerordentlich unterschiedlich. Diese Variabilität ist auch kosmetisch bedeutsam. (Parfümerie u. Kosmetik 41, 403 [1960]; Analyst 63, 782 [1938]). —F. (Rd 525)

Infektiöses Virus aus Virus-Antikörper-Komplexen konnte I. Rapaport gewinnen. Nachdem schon früher gezeigt worden war, daß Tabakmosaikvirus nach der Reaktion mit Antikörpern aus Kaninchen-Serum noch infektiöse Ribonucleinsäure enthält, gelang es jetzt, den aus Antikörper und Virus entstehenden Komplex durch Ansäuern ($\text{pH}=2$) vollständig in seine Bestandteile zu zerlegen. Das durch Zentrifugieren zurückgewonnene Virus war zu 100 % infektiös. Offenbar blockiert der Antikörper also nur die Proteinhülle des Virus und nimmt diesem so die Möglichkeit, infizierend zu wirken. (Biochim. biophysica Acta 47, 206 [1961]). —Hg. (Rd 597)

Das Auftreten von Poliomyelitis und Influenza steht in engem Zusammenhang mit den jahreszeitlich bedingten Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit in Wohn- und Arbeitsräumen J. H. Hemmes, K. C. Winkler und S. M. Kool fanden, daß Influenza-Virus in der Luft bei geringer relativer Feuchtigkeit am längsten „überlebt“. Entsprechend ist die Influenza in Gebieten mit gemäßigttem Klima eine typische Winterkrankheit. Das Gegenteil gilt für das Poliomyelitis-Virus: es „überlebt“ am längsten bei hoher relativer Feuchtigkeit, wie sie vor allem in den Sommermonaten herrscht. (Nature [London] 188, 430 [1960]). —Hg. (Rd 534)

