

M. J. SELWYN, Cambridge: Ein Gerät zur gleichzeitigen Erzeugung mehrerer konstanter Temperaturen.

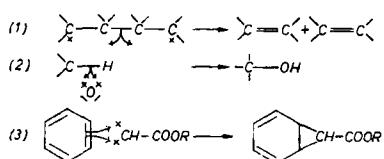
Ein waagerechter Stab aus Messingstücken, die durch 1,5 mm dicke Kunststoffplättchen geringer Wärmeleitfähigkeit untereinander verbunden sind, taucht mit seinen Enden in zwei Bäder unterschiedlicher aber konstanter Temperatur. In die Messingteile des Stabes sind Löcher gebohrt, die Reagensgläser aufnehmen können. Um einen guten Wärmeübergang zwischen Metall und Glas zu gewährleisten, enthalten die Löcher etwas Wasser. Auf dem Stab liegt ein 5 cm dicker Bakelit-Block, das ganze Gerät (einschließlich der thermokonstanten Bäder) stellt man in einen wärmeisolierten Behälter. Mit zwei Bädern von 0 und 50 °C kann man im Stab 11 Temperaturen erhalten, die auf 0,5 °C konstant bleiben, solange sich die Raumtemperatur nicht um mehr als 8 °C ändert. [VB 456]

Chemisches Institut der Universität Bonn am 7. Februar 1961

G. O. SCHENCK, Mülheim/Ruhr: Mehrzentren-Termination und Selektivität bei photochemischen und photosensibilisierten Reaktionen.

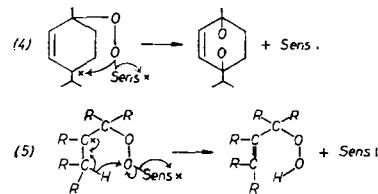
Der Abbruch der mono- und biradikalischen Reaktionssequenzen photochemischer Umwandlungen ist durch Kombination oder Disproportionierung sowie nach dem Prinzip der Mehrzentren-Termination möglich.

Außer bei der 1,4-Diradikalspaltung (1) finden sich radikalische Mehrzentrenprozesse bei folgenden Photoreaktionen: Hydrolyse der Chloressigsäure, Hydrolyse und Akoholyse von Ketonen, Re-

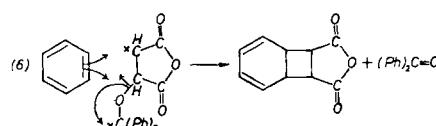


aktionen von Azodicarbonylsäureestern mit Wasser oder Alkoholen, substituierende Addition von O-Atomen an tert. C-H-Bindungen (2). Entsprechendes Verhalten zeigt das Methylen diradikal (z. B. 3).

Bei der rein biradikalischen, photosensibilisierten O_2 -Übertragung verlaufen Produktbildung und Regeneration des Sensibilisators im Übergangszustand der Mehrzentren-Termination. Aus den hierfür nötigen Anordnungen ergeben sich charakteristische Selektionsmerkmale (4) (5).



Rein biradikalischer Sensibilisierungsmechanismus wurde auch bei sensibilisierten Photoaktivierungen potentiell dienophiler Verbindungen gefunden. Diese können entweder Cyclobutan-Synthesen eingehen oder Diels-Alder-Addukte bilden. Besonders glatt verläuft die trans-Dimerisation des Dimethylmaleinsäureanhydrids. Es bildet mit Furan überwiegend das Cyclobutan-Addukt. Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen geben mit photoaktiviertem Maleinsäureanhydrid die gleichen Diels-Alder-Addukte wie thermisch. Acetylenedicarbonsäureester ließ sich photochemisch an Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, Benzol, Furan-Derivate etc. addieren. Naphthalin und photoaktiviertes Maleinsäureanhydrid bildeten neben dem 1,4-Diels-Alder-Addukt ein Cyclobutan-Derivat. Eine Variante dieser photosensibilisierten Additionen ist die



von zwei Molekülen Maleinsäureanhydrid an Benzolderivate, welche die Ausbildung eines 4-Ringes und eines 6-Ringes in derselben Molekel vereinigt. Die durch die Resonanzenergie des Benzolsystems bedingte Energiebarriere, die der ersten Addition von Maleinsäureanhydrid entgegensteht, wird durch eine Mehrzentren-Termination der Art (6) überwunden. [VB 459]

Rundschau

Die Rotation um die B-N-Bindung in Aminoboranen ist gehindert, wie G. E. Ryschkewitsch et al. durch Protonenresonanzmessung am Methylphenylamino-dimethylboran, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{B}(\text{CH}_3)_2$, fanden. Bei Zimmertemperatur sind die beiden B-Methylgruppen magnetisch nicht äquivalent; sie werden erst oberhalb 100 °C gleichwertig, d.h. die Rotation um die B-N-Bindung ist dann frei. Die Energieschwelle für die Rotation wird zu 15 ± 3 kcal/Mol, die Lebensdauer der einzelnen Molekülzustände bei 100 °C zu etwa 10^{-2} sec abgeschätzt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1010 [1961]). — Ko. (Rd 699)

Präzise Leitfähigkeitsmessungen von HCl in wässrigen und alkoholischen Lösungen führten V. J. Shiner jr. und B. L. Murr jr. aus. Die Äquivalentleitfähigkeit des HCl wurde dabei zu 426,23 bestimmt, während die besten Literaturwerte bei 426,16 (Schedlowksi) und 426,27 (Saxton und Langer) liegen. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von Alkylchloriden wurde eine neue konduktometrische Methode entwickelt. Sie erlaubt es, eine Genauigkeit von 0,03 % zu erreichen. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 20 R, 52). — Hö. (Rd 694)

Poly-phthalocyanilsiloxan (I) entsteht durch thermische Dehydratisierung von Dihydroxysilicium-phthalocyanin¹⁾, wie J. E. Owen, R. D. Joyner und M. E. Keney fanden. I ist bei 520 °C im Vakuum mehrere Stunden stabil; oberhalb 550 °C wird es zersetzt. Das Polymereskett bestehen aus gestreckten Si-O-Ketten. Die oktaedrisch koordinierten Silicium-Atome sind von den senkrecht zur Kettenrichtung stehenden Phthalocyanin-Molekülen umgeben. Als niedrigstes Glied der Polymer-Reihe konnte das Disiloxan HO-Si(Pc)-O-Si(Pc)-OH (Pc = Phthalocyanin-Rest) gefäßt werden. Auch aluminium-haltige, oberhalb 500 °C sublimierbare, niedermolekulare Verbindungen wie (Pc)Al-O-Si(Pc)-O-Al(Pc) wurden dargestellt. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 17 M, 47). — Ko. (Rd 700)

¹⁾ R. D. Joyner et al., J. inorg. nucl. Chem. 15, 388 [1960]; vgl. Angew. Chem. 73, 223 [1961].

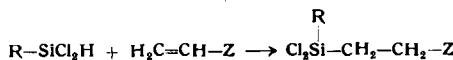
Organo-hydrido-ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe, die ersten σ-Organohydrid-Komplexe von Schwermetallen, stellten J. Chatt und G. Hayter dar. Setzt man die oktaedrischen Komplexe cis- oder trans-[MeCl₂(Chel)₂] (Me = Ru, Os; Chel = R₂P-(CH₂)_n-PR₂ mit n = 1 oder 2, R = C₆H₅, oder n = 2, R = CH₃) mit Alkyl- oder Aryllithium oder mit Trialkylaluminium um, so erhält man Verbindungen vom Typ cis- oder trans-[MeXY(Chel)₂] (X = Halogen, Alkyl oder Aryl; Y = Alkyl oder Aryl). Diese sind thermisch überraschend stabil. Reduziert man die Monohalogen-Komplexe mit LiAlH₄, so entstehen Organohydrid-Komplexe vom Typ [MeHY(Chel)₂]. Sie sind bei Ausschluß von Luft thermisch stabil und liefern mit Halogenwasserstoff unter H₂-Entwicklung die Halogen-organo-Komplexe zurück. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 26 M, 71). — Ko. (Rd 705)

Die direkte Synthese von Organosilanen aus Silicaten oder amorphem SiO₂ durch Einwirkung von Alkyl-aluminiumhalogeniden gelingt nach R. C. Anderson und G. J. Seddon bei 200 bis 300 °C. In offenen Systemen entstehen Tetraalkylsilane, in geschlossenen Systemen Alkyl-halogensilane als Hauptprodukte. Die Ausbeuten



betrugen mit Methyl- und Äthyl-aluminiumchloriden und -bromiden 70 bis 80 %. Als Primärprodukt entstehen nach der idealisierten Gl. (1) stets Tetraalkylsilane. Diese können im geschlossenen System mit einem Aluminiumhalogenid an der SiO₂-Oberfläche zu Alkyl-halogensilanen weiter reagieren. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 2 M, 7). — Ko. (Rd 698)

Ein Katalysatorsystem zur Darstellung von Silanen aus Olefinen und Siliciumhydriden fand B. A. Bluestein. Es besteht aus Tributyl-amin, Tetramethyl-äthyldiamin und Kupfer(I)-chlorid (Molverhältnis 17:7:20). Dieses Gemisch katalysiert die Reaktion



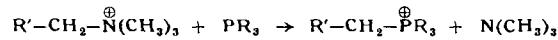
Z bedeutet eine elektronegative Gruppe (z. B. CN). Kocht man beispielsweise Acrylnitril und Methyldichlorsilan 40 h mit dem Katalysator, so bildet sich mit 79 % Ausbeute β -Cyanäthyl-methyl-dichlorsilan. Nach bisherigen Verfahren betrug die Ausbeute bestenfalls 10 %. Das α -Additionsprodukt bildet sich nicht. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1000 [1961]). -Hg. (Rd 707)

Tetrasauerstoff-difluorid O_4F_2 („Oxozon-fluorid“) soll nach A. V. Grossé, A. G. Streng und A. D. Kirshenbaum entstehen, wenn man ein Gemisch aus 2 Mol O_2 und 1 Mol F_2 bei sehr tiefen Temperaturen (60–77 °K) einer relativ schwachen elektrischen Entladung (4,5 bis 4,8 mA, 840 bis 1280 V) aussetzt. Bei 77 °K ist O_4F_2 ein rotbrauner, kristalliner Festkörper; bei 90 °K ist es flüssig, Dampfdruck < 1 Torr, und mehrere Stunden stabil. Oberhalb 90 °K zerfällt es langsam in O_3F_2 und O_2 , die bei weiterer Temperatursteigerung schließlich O_2 und F_2 geben. Ein Gemisch aus O_3F_2 und O_3 liegt nicht vor, da sich mit flüssigem O_2 kein blaues O_3 extrahieren lässt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1004 [1961]). -Ko. (Rd 703)

Lanthan als Reduktionsmittel zur Herstellung aktiver Metalle empfehlen A. H. Daane und C. E. Habermann. Vorteilhaft sind der sehr kleine Dampfdruck des Metalls, das niedrige Äquivalentgehalt und die Tatsache, daß La in Verbindungen streng dreiwertig ist. Zur Herstellung von Samarium, Europium und Ytterbium erhitzt man die Oxyde mit Lanthan im Vakuum; die Metalle destillieren an kältere Stellen des Ofens und sind lanthan-frei. Auch Alkali- und Erdalkalimetalle konnten rein dargestellt werden. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 10 M, 25). -Ko. (Rd 702)

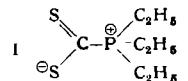
Ein neues Magnesium-arsenid, $MgAs_4$, beschreibt K. Pigan. $MgAs_4$ wird direkt aus den Elementen gewonnen. (12 h/700 °C, im Vakuum.) Von gleichzeitig entstehendem Mg_3As_2 lässt es sich durch konz. HCl, gegen die es beständig ist, trennen. Dagegen wird es von konz. HNO_3 zersetzt. $MgAs_4$ ist ein schwarzgraues Pulver vom Fp 792 ± 5 °C (unter 5 atm As-Dampfdruck). Auf Grund seines Zersetzungsdrukkes in Abhängigkeit von der Temperatur wurde seine Bildungswärme zu -27 kcal/mol berechnet. Beim Erhitzen im Vakuum auf höhere Temperaturen geht es in Mg_3As_2 über. -Nach vorläufigen Untersuchungen existiert auch eine analoge Ca-Verbindung, $CaAs_4$, als schwarzes kristallines Pulver. (Helv. chim. Acta 44, 30 [1961]). -Gä. (Rd 684)

Quartäre Phosphoniumsalze aus tert. Phosphinen und quartären Ammoniumsalzen erhielten H. Hellmann und O. Schumacher:



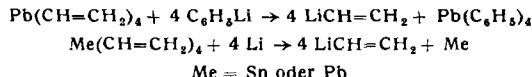
Voraussetzung für das Eintreten der Reaktion ist, daß der übertragene Rest als Carbenium-Ion mesomeriestabilisiert ist oder ein ungesättigtes System bilden kann, an das sich das Phosphin addiert. Man erhält auf diesem Wege die P-Analoga von Mannich-Basen als quartäre Salze. Die Komponenten werden in Methanol oder Dimethylformamid unter Durchleiten von Stickstoff gekocht. Die Phosphoniumsalze bilden sich mit Ausbeuten von 38 bis 88 %. (Liebigs Ann. Chem. 640, 79 [1961]). -Hg. (Rd 665)

Die Struktur der Additionsverbindung aus Träthylphosphin und Schwefelkohlenstoff bestimmten T. N. Margulis und D. H. Templeton röntgenographisch. Das Molekül (I) weist vier nahezu gleich lange P–C-Abstände auf ($P-C_{\text{Äthyl}} = 1,79$ bis $1,84$ Å, $P-C(\text{CS}_2) = 1,78$ Å). Das C(CS_2)-Atom ist mit den beiden Schwefel- und dem Phosphoratom coplanar. Die Verbindung läßt sich



daher als Zwitterion eines phosphonium-substituierten Dithioformats beschreiben. (J. Amer. chem. Soc. 83, 995 [1961]). -Ko. (Rd 697)

Die Synthese und Isolierung von Vinylolithium gelang E. C. Juenger und D. Seydel. In Äther lassen sich folgende Reaktionen ausführen:

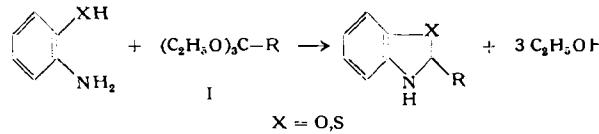


Man gibt die Komponenten in ätherischer Lösung zusammen, im zweiten Fall (Substitutionsreaktion) muß man 2 h röhren. Nach Entfernen des Niederschlages verdampft man das Lösungsmittel und erhält fahlweißes Vinylolithium (Ausbeute in beiden Fällen etwa 90 %). Dieses ist extrem empfindlich (selbstentzündlich) gegen

Luft und zersetzt sich beim Erhitzen. Ätherische Lösungen der Substanz sind stabil. Bei der Hydrolyse entstehen Äthen sowie Spuren Äthan und Butan. (J. org. Chemistry 26, 563 [1961]). -Hg. (Rd 648)

Bis-3-methyl-2-butylboran ist ein hochselektives Reduktionsmittel für funktionelle Gruppen, fanden H. C. Brown und D. B. Bigley. In Tetrahydrofuran bei 0 °C in 0,5 m Lösung werden folgende Gruppen reduziert: Aldehyde und Ketone zu Alkoholen, ungehinderte Olefine und Acetylene zu Organoboranen, γ -Lactone zu Hydroxy-aldehyden. Nitrobenzol und Nitrile reagieren unter diesen Bedingungen nur langsam. Alkohole, Phenole, Carbonsäuren, Amide und Sulfonsäuren entwickeln Wasserstoff, werden aber nicht reduziert. Ester, Säurechloride, Säureanhydride, Azobenzol, Sulfone und Sulfonylchloride reagieren überhaupt nicht. Die erwähnte Selektivität ermöglicht beispielsweise die Reduktion ungeschützter 10-Undecensäure zu 11-Hydroxy-undecansäure (82 % Ausb. nach Aufarbeitung mit alkalischem H_2O_2). γ -Lactone reagieren auch bei einem Überschuß an Reagenz nur mit einem Mol, so γ -Valerolacton zu γ -Hydroxyvaleraldehyd (25 °C, 15 h, 76 % Ausb.). (J. Amer. chem. Soc. 83, 486 [1961]). -Se. (Rd 631)

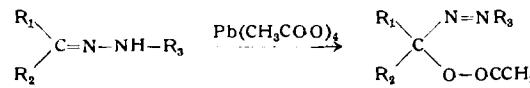
Eine neue Synthese von Benzthiazolen und Benzoxazolen fanden G. L. Jenkins et al. Sie setzten o-Amino-thiophenol bzw. o-Amino-phenol mit Carbonsäure-orthoestern (I, R = H, CH_3 , C_2H_5) um.



Die Komponenten werden ohne Lösungsmittel in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure auf 180 °C erhitzt (ca. 2 h). Das heterocyclische Produkt kann dann im Vakuum abdestilliert werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 75 und 85 %. (J. org. Chemistry 26, 274 [1961]). -Hg. (Rd 666)

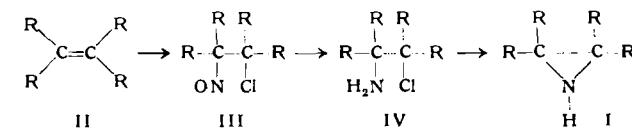
Die Dehydratisierung mit Phosphorsäure-estern untersuchten T. Mukaiyama und T. Hata. Zur Darstellung der Ester wurden Alkohole unter kräftigem Rühren zu P_2O_5 getropft und das Gemisch bis zur Bildung einer homogenen Masse eventuell erwärmt. Das Produkt aus 4 Mol Äthanol/3 Mol P_2O_5 dehydratisiert Benzaldehydim in 15 min bei 100 °C mit 98 % Ausbeute zu Benzoniitrol. Cyclohexanol wird durch den Ester aus 2 Mol P_2O_5 und 5 Mol n- oder iso-Propanol in 2 h bei 100 °C mit 99 % Ausbeute zu Cyclohexen dehydratisiert. Phosphorsäure-ester wirken schonender und sind daher in vielen Fällen bessere DehydratisierungsmitTEL als Polyphosphorsäure. Sie haben außerdem den Vorteil, weniger sauer und in organischen Lösungsmitteln löslich zu sein. (Bull. chem. Soc. Japan 34, 99 [1961]). -Hg. (Rd 660)

Azo-acetate (Acetoxyalkyl-azoalkane), eine neue Verbindungsklasse, gewannen D. C. Iffland, L. Salisbury und W. R. Schafer durch Oxydation von (Keton-)Phenylhydrazen mit Bleitetraacetat. Die Reaktion verläuft nach:



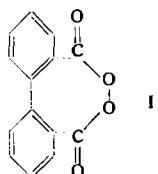
Die Verbindungen werden bei 0 bis 10 °C mit einem geringen Überschuß an Oxydationsmittel in Methylenchlorid erhalten. Aus Aceton-phenylhydrazen entsteht so in 83 % Ausb. 2-Acetoxy-2-phenyl-azopropan, Kp 89 °C. (J. Amer. chem. Soc. 83, 747 [1961]). -Se. (Rd 655)

Eine Aziridin-Synthese beschrieben G. L. Closs und S. J. Brois. Man erhält 2,2,3,3-Tetraalkyl-aziridine (II), wenn man Äthene (III) mit Nitrosylchlorid umsetzt. Die quantitativ entstehenden Nitroso-Verbindungen (IV) reduziert man mit $SnCl_2/HCl$ und cyclisiert die Amino-Verbindungen (IV) mit Natronlauge. Die



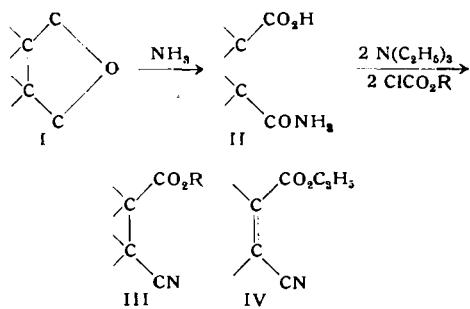
Ausbeuten lagen zwischen 70 und 80 %. Die Synthese ist auch auf Tri- und disubstituierte Äthenen anwendbar. Bei monosubstituierten Äthenen versagt dagegen die Umsetzung mit Nitrosylchlorid (J. Amer. chem. Soc. 82, 6068 [1960]). -Hg. (Rd 717)

Cyclische aromatische Peroxyde stellen F. Ramirez, N. B. Desai und R. B. Mitra über ein Addukt von o-Chinonen mit Trimethylphosphit dar. Ein Gemisch von Phenanthrenchinon und Trimethylphosphit (1:1) wird in CH_2Cl_2 30 min bei 20°C unter N_2 stehen gelassen. Die gelbliche Lösung wird dann bei -70°C ozonisiert (1 Mol). Aus der farblosen Lösung gewinnt man nach Abfiltrieren nicht umgesetzten Phenanthrenchinon und Abdampfen des CH_2Cl_2 im Vakuum das gebildete Peroxyd (I) durch Extraktion mit kaltem Methanol. Umkristallisieren aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) ($<20^\circ\text{C}$)



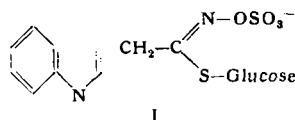
liefert das reine Produkt, das beim Erhitzen über 70°C oder durch Schlag heftig explodiert. Mit Trimethylphosphit wird aus I in über 80% Ausb. Diphenosäure isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 83, 492 [1961]). —Se. (Rd 632)

Eine neue Synthese von β -Cyanocarbonsäure-estern fanden C. K. Sauers und R. J. Cotter. Ausgangsmaterial sind fünfgliedrige Säure-anhydride (I), aus denen man mit Ammoniak in hoher Ausbeute die Dicarbonsäure-halbamide (II) gewinnt. Diese Halbamide werden in Dichlormethan bei $0-5^\circ\text{C}$ mit je 2 Äqu. Triäthylamin und Chlorameisensäure-äthylester umgesetzt. In schwach exothermer



Reaktion bilden sich β -Cyanocarbonsäure-äthylester (III). Beispielsweise entsteht β -Cyanacrylsäure-äthylester (IV) aus Maleamsäure mit 91% Ausbeute. (J. org. Chemistry 26, 6 [1961]). —Hg. (Rd 663)

Glucobrassicin, ein neues Senfölglucosid, isolierten R. Gmelin und A. I. Virtanen aus frischen Kohlpflanzen (*Brassica oleracea*). Sie formulieren die Verbindung als I, denn bei der Behandlung mit starker Säure entsteht Hydroxylamin. Die enzymatische Hydrolyse mit Myrosinase liefert Glucose und Sulfat. Daneben entstehen bei $\text{pH} = 7$ Thiocyanat und 3-Hydroxymethyl-indol, bei $\text{pH} = 3$ bis 4 auch 3-Indolyl-acetonitril. Diese Abbaureaktionen zeigen,



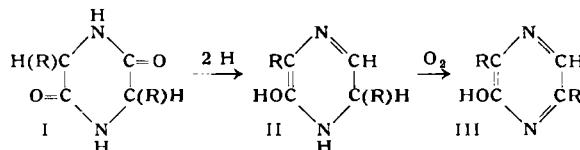
dass Glucobrassicin in vivo Vorstufe von Indol-Derivaten sein kann, die als Wuchsstoffe bekannt sind. Als Thiocyanatquelle könnte Glucobrassicin für die seit langem bekannte kropfbildende Wirkung von *Brassica*-Arten verantwortlich sein. (Suomen Keimistilehti B 34, 15 [1961]). —Hg. (Rd 661)

Die Gewinnung von ^{32}P -Adenosintriphosphat (ATP) mit hoher spezifischer Radioaktivität beschreibt G. Pfeiderer. Die Verbindung wird enzymatisch aus anorganischem ^{32}P -Phosphat und Adenosindiphosphat (ADP) synthetisiert. Folgende Reaktionen laufen ab:

- (1) Phosphat + DPN + 3-Phospho-glycerinaldehyd \rightleftharpoons 1,3-Diphospho-glycerinsäure + DPNH
- (2) 1,3-Diphospho-glycerinsäure + ADP \rightleftharpoons 3-Phospho-glycerinsäure + ATP

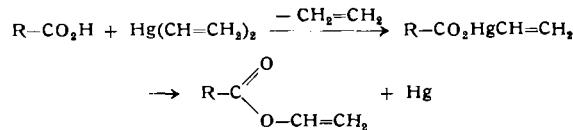
Reaktion (1) wird durch 3-Phosphoglycerinaldehyd-Dehydrogenase, Reaktion (2) durch Phosphoglycerat-Kinase katalysiert. Die Ausbeute (bezogen auf Radioaktivität) beträgt 30%, es konnten Präparate mit einer spezifischen Radioaktivität von 4,8 mCi/ μMol erhalten werden. Nur der endständige Phosphat-Rest ist markiert. (Biochim. biophysica Acta 47, 389 [1961]). —Hg. (Rd 662)

Die Bildung von Pyrazin-Derivaten bei der Radiolyse wässriger Lösungen cyclischer Peptide beobachteten M. Kland-English und W. M. Garrison. Nach γ -Bestrahlung (^{60}Co ; $7 \cdot 10^{19}$ eV/ml) O_2 -freier wässriger Lösungen cyclischer Peptide, wie Alaninanhydrid, Glycinanhydrid, tritt bei O_2 -Zutritt eine charakteristische Veränderung im UV-Absorptionsspektrum (Maximum bei 320–340 $\text{m}\mu$) auf, die durch Säure- oder Alkalizusatz beschleunigt wird. Aus



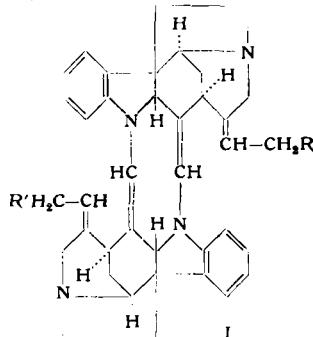
einer bestrahlten Lösung von Alaninanhydrid konnte 2-Hydroxy-3,6-dimethylpyrazin isoliert werden. Anscheinend wird durch die strahleninduzierte Reduktion und anschließende Dehydratisierung das Diketopiperazin-Molekül I in das oxydationsempfindliche 1,2-Dihydropyrazin-Derivat II übergeführt und dieses dann zum Pyrazin III oxydiert. (Nature [London] 189, 302 [1961]). —Ma. (Rd 676)

Eine neue Synthese für Vinyläther und -ester fanden D. J. Foster und E. Tobler in der Umsetzung von Divinyl-quecksilber mit Phenolen, Thiolen oder Carbonsäuren. Erwärmt man eine aliphatische oder aromatische Carbonsäure mit Divinyl-quecksilber, so entstehen Äthen, metallisches Quecksilber und der Vinyllester der Säure (Ausbeuten 40 bis 90%). Arbeitet man in einem Lösungsmittel, so gelingt es meist, das Vinylquecksilbersalz der Säure als Zwischenprodukt zu isolieren.



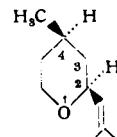
Ähnlich reagieren Phenole zu Vinyläthern (Ausbeute: 80–100%). Zwischenprodukt ist auch hier das O-Vinylquecksilber-Derivat. (J. Amer. chem. Soc. 83, 851 [1961]). —Hg. (Rd 708)

Die Struktur der Toxiferine konnten P. Karrer et al. endgültig im Sinne der Formel I klären.



Beweisend für diese Struktur ist u.a. die Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung, die Spaltung des Tetrahydro-Derivates mit Ozon in Hälften mit je einer Ketogruppe im sechsgliedrigen Ring sowie das kernmagnetische Resonanzspektrum. (Helv. chim. Acta 44, 620 [1961]). —Hg. (Rd 709)

Die Konstitution eines Oxyds, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, aus bulgarischem Rosenöl haben A. Eschenmoser, M. Stoll und Mitarb. als die des $(-)$ -(4R)-*cis*-2-(2'-Methyl-1'-propenyl)-4-methyl-tetrahydropyrans (I) erkannt. Die Struktur ergab sich aus spektroskopischen (IR-, Kern-



resonanz- und Massenspektrum) Untersuchungen, aus Abbau- und synthetischen Versuchen. Synthetisch konnte bisher das Enantiomere des natürlichen Oxyds, das neuerdings auch in Geraniumöl gefunden wurde, ausgehend von (+)-Citronellol erhalten werden. (Helv. chim. Acta 44, 598 [1961]). —Gä. (Rd 686)

Ein Tricosapeptid (I) mit praktisch der vollen ACTH-Wirksamkeit in vivo synthetisierten Klaus Hofmann und Mitarbb. Dargestellt wurde die N-terminale Aminosäuresequenz des Hormons. Das Tricosapeptid weist eine rd. 3,5-mal stärkere Wirksamkeit auf

als ein von C. H. Li und Mitarbb. aufgebautes Nonadecapeptid. Das als Vorläufer zu I gewonnene geschützte formylierte und acetylierte Peptid ist nicht adrenocorticotrop aktiv. Im Hauptschritt der Synthese wurde ein 10er-Bruchstück mit einem 13er Bruchstück (als Hydrochloride) nach der Carbodiimid-Methode zusammengefügt. I hatte $[\alpha]_D^{27} = -71,3^\circ$ in 10% Essigsäure, $R_f = 0,44$. (J. Amer. chem. Soc. 83, 487 [1961]). —Se. (Rd 633)

Eine Anti-Tumor-Komponente konnten T. Ukitu und A. Tanimura aus dem Acetonextrakt chinesischer Perlgruppen isolieren. Die Substanz zeigt eine Wachstumshemmung des Ehrlich Ascites Sarkoms bei Mäusen. Aus dem Aceton-Extrakt ergab sich durch Chromatographie an Silicagel, Eluieren mit Petroläther und Behandeln mit 3% KOH eine neutrale Fraktion, aus der durch Chromatographie an Aluminiumoxyd- und Silicagel eine Coixenolid (I) benannte Substanz isolierbar war: $C_{38}H_{70}O_4$, $n_D^{20} = 1,4705$, $\alpha_D^{20} = 0^\circ$.

Hydrolyse spaltet I in äquimolare Mengen cis-9-Hexadecensäure und trans-11-Octadecensäure. Die Struktur von I konnte als 1-Methyl-2-(cis-9-hexadecenoyl-oxy)propyl-trans-11-octadecenoat aufgeklärt werden. (Chem. Pharm. Bull. Japan 9, 43 [1961]). —De (Rd 706)

Die Differenzierung von Lactat-Dehydrogenasen (LDH) verschiedener Herkunft gelang B. Hess und S. J. Waller: LDH aus Herzmuskel, Nieren und Erythrocyten wird von DEAE-Cellulose weitgehend adsorbiert, LDH aus Leber und Skelettmuskel bleibt in Lösung bzw. wird nur wenig adsorbiert. Das Verfahren kann zur Diagnose von Erkrankungen dienen, da der LDH-Gehalt des Serums bei Hepatitis, Herzinfarkt u. a. erhöht ist. Die selektive Adsorption von Proteinen an DEAE-Cellulose kann auch ausgenutzt werden, um Serumweiß von α -Globulinen zu befreien. (Klin. Wschr. 39, 213 [1961]). —Hg. (Rd 643)

Literatur

Lehrbuch der anorganischen Chemie, von A. F. Holleman und E. Wiberg. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1960. 47.—56. Aufl., XXIV, 703 S., 166 Abb., geb. DM 28.—.

Zwei Jahre nach Erscheinen der letzten Auflage liegt nun der „Holleman-Wiberg“ in der 47.—56. Auflage vor. Der Autor hat mit gewohnter Gründlichkeit und didaktischem Geschick den Text erweitert, umgestaltet und den neuesten Erkenntnissen angeglichen. Von den umfangreichen Änderungen, die vorgenommen wurden, seien nur einige erwähnt.

Den Verbindungen des Schwefels wurden die erst in den letzten Jahren isolierten Polysulfan-monosulfonsäuren und Polysulfan-disulfonsäuren, sowie das S_2O hinzugefügt. Eine Erweiterung der Systematik der Phosphorsäuren, das $(PH)_x$ sowie die freien Thiolsäuren von Arsen und Antimon erscheinen als Neuerung in Kapitel „Stickstoffgruppe“. Auch der Abschnitt über die Borchemie wurde ergänzt (B_2Cl_4 , Trimethylborazol, kubische Modifikation des Bor-nitrids) und die Betrachtungen über Struktur- und Bindungsverhältnisse in den Borwasserstoffen den heutigen Anschauungen angepaßt. An Neuerungen aus der Chemie der Metalle sind vor allem einige Verbindungen anomaler Wertigkeitsstufen von Erdalkalimetallen, Aluminium, Nickel, Mangan, Lanthaniden und Actiniden, die Modernisierung des Kapitels über künstliche Elementumwandlungen, sowie ein kurzer Abschnitt über Aromatenkomplexe besonders hervorzuheben. Erstmals wurde ferner ein Anhang zur Geschichte der Chemie mit kurzen Biographien bekannter Naturforscher, eine Zeittabelle und einer Liste der Nobelpreisträger der Chemie angefügt. Zur Nomenklatur wurden die neuesten Richtsätze der IUPAC verwendet, was eine umfangreiche Überarbeitung des gesamten Textes erforderte.

Der „Holleman-Wiberg“ ist unter den deutschsprachigen Lehrbüchern der Anorganischen Chemie längst zu einem „Bestseller“ geworden und verdankt seine Beliebtheit einer glücklichen Verbindung von Systematik und Stoffkenntnis, die dem Studierenden rasch das Verständnis innerer Zusammenhänge vermittelt. Auch die vorliegende Neuauflage dieses vorzüglichen Buches wird zweifellos eine gute Aufnahme finden und bedarf keiner besonderen Empfehlung.

R. Nast [NB 750]

Beryllium, Metallurgy of the Rarer Metals Nr. 7, von G. E. Darwin und J. H. Buddery. Butterworths Scientific Publications, London 1960. 1. Aufl., IX, 392 S., geb. s 70.

Nach Parsons: The Chemistry and Literature of Beryllium (London 1909) und White-Burke: The Metal Beryllium (Cleveland, 1955) ist das vorliegende Buch die dritte Monographie über Beryllium in englischer Sprache.

Dem flüchtigen Leser führt das neue Buch eindringlich vor Augen, welche Bedeutung das von der Technik lange Zeit so stiefmütterlich behandelte Beryllium heutzutage erlangt hat und in welch' großem Umfang in jüngster Zeit an seiner weiteren Erforschung gearbeitet wurde. Dem mit Beryllium-Fragen befaßten Chemiker, Physiker, Metallurgen, Werkstoff-Fachmann oder Konstrukteur bietet es aber weit mehr. In 13 Abschnitten sind behandelt: Vorkommen und Anwendungen, Gewinnung von Berylliumoxyd aus Beryll, Berylliumoxyd, Herstellung des Metalls, Be- und Verarbeitung des Metalls, physikalische Eigenschaften, mechanische Eigenschaften, chemische Reaktionsfähigkeit, Legierungen und Verbindungen, Legierungen mit geringen Be-Zusätzen, Kern-Eigenschaften, Toxikologie und Betriebs-Hygiene sowie Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Be-Metall.

Die Kapitel sind mit ausführlichen Literaturhinweisen versehen (insgesamt 720 Zitate); ein ausführliches Sachverzeichnis

führt rasch an den gesuchten Gegenstand heran. Die Stoffanordnung ist übersichtlich; auf noch offene Fragen und Widersprüche in der Literatur wird hingewiesen. Der Text beschränkt sich nicht auf allgemeine Angaben, sondern bringt zahlreiche experimentelle Einzelheiten und vor allem eine überraschende Fülle von Daten in graphischen Darstellungen, Tabellen und einigen Fließbildern von Produktionsgängen.

Die Verfasser begründen die Herausgabe ihrer Arbeit damit, daß „...there was a need for the collection, assimilation and arrangement of the ever increasing amount of information on Beryllium“. Sie haben ihre Aufgabe mustergültig gelöst den gegenwärtigen Stand der Technik zusammenfassend darzustellen. Sie sind auf das wachsende Interesse, das dem Beryllium auch von Seiten der Luftfahrt und der Technik der Lenkgeschosse begegnet, nicht eingegangen, weil sie die Zeit noch nicht für gekommen erachten, darüber zusammenfassend zu berichten. Dem rasch immer größer werdenden Kreis derer, die mit dem Beryllium zu tun haben, und all derer, die es in ihre Überlegungen, Planungen und Konstruktionen in Zukunft einbeziehen möchten, wird das Buch eine sehr willkommene Hilfe sein, zumal es so angelegt ist, daß man in vielen Fällen damit arbeiten kann, ohne auf die oft nicht leicht zugänglichen Originalarbeiten zurückgreifen zu müssen.

Die hohe Giftigkeit des Berylliums braucht heute kein Hemmnis mehr für den Umgang damit zu sein; bei Einhaltung erprobter betriebshygienischer Vorschriften dürfen Unfälle durch Vergiftungen sich mit Sicherheit verhüten lassen.

Für eine spätere Auflage sei angeregt, das Sachregister durch ein Autoren- und ein Patentregister zu ergänzen.

G. Jaeger [NB 740]

Lackrohstoff-Tabellen, von E. Karsten. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 1959. 2. Aufl., 238 S., geb. DM 19.80.

Die Lackrohstoff-Tabellen versuchen die Vielzahl der natürlichen und synthetischen Rohstoffe für die Lackfabrikation zu ordnen. In Tabellen werden in den nach chemischen Gesichtspunkten geordneten Abschnitten alle im Handel befindlichen Produkte mit Eigenschaften und Angaben über Hauptanwendungsbereiche und Hersteller aufgeführt. Diese Anordnung ermöglicht eine schnelle Orientierung. Die zweite Auflage ist gegenüber der ersten erweitert und enthält auch Produkte ausländischer Hersteller. Jedem Praktiker auf dem Lackgebiet wird das Buch eine wertvolle Hilfe sein.

K. Hamann [NB 738]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weitere von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975

Fernschreiber 04-61 855 foerst heidelbg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1961. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommen 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. L. Boschke, Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65 516 chemieverl wnh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg