

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

Ein waagerechter Stab aus Messingstücken, die durch 1,5 mm dicke Kunststoffplatten 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 Reagentgläser 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 thermokontanten 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]

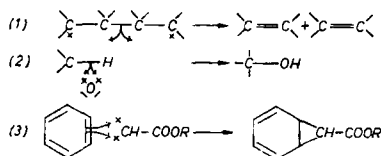
## Chemisches Institut der Universität Bonn

am 7. Februar 1961

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

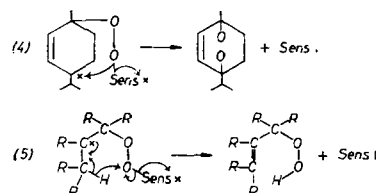
Der Abbruch der mono- und biradikalischen Reaktionssequenzen photochemischer Umwandlungen ist durch Kombination oder Disproportionierung sowie nach dem Prinzip der Mehrzentren-Termination möglich.

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

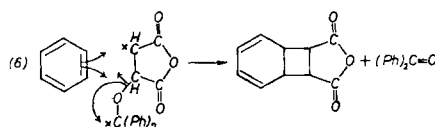


aktionen von Azodicarbonsäureester mit Wasser oder Alkoholen, substituierende Addition von O-Atomen an tert. C-H-Bindungen (2). Entsprechendes Verhalten zeigt das Methylendiradikal (z. B. 3).

Bei der rein biradikalischen, photosensibilisierten O<sub>2</sub>-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. Acetylendicarbonsäureester 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 Molekeln 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, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-B(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 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<sup>-2</sup> 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 (Schedlowski) und 426,27 (Saxton und Langer) liegen. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysen 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-phthalocyanylsiloxan (I) entsteht durch thermische Dehydratisierung von Dihydroxysilicium-phthalocyanin<sup>1)</sup>, 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 Polymerskelett besteht 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 = Phthalocyanyl-Rest) gefaßt 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)

<sup>1)</sup> R. D. Joyner et al., J. Inorg. nucl. Chem. 15, 388 [1960]; vgl. Angew. Chem. 73, 223 [1961].

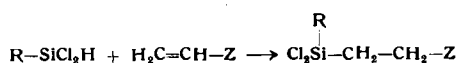
Organo-hydrido-ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe, die ersten σ-Organohydrid-Komplexe von Schwermetallen, stellten J. Chatt und G. Hayler dar. Setzt man die oktaedrischen Komplexe cis- oder trans-[MeCl<sub>2</sub>(Chel)<sub>2</sub>] (Me = Ru, Os; Chel = R<sub>2</sub>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-PR<sub>2</sub> mit n = 1 oder 2, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, oder n = 2, R = CH<sub>3</sub>) mit Alkyl- oder Aryllithium oder mit Trialkylaluminium um, so erhält man Verbindungen vom Typ cis- oder trans-[MeXY(Chel)<sub>2</sub>] (X = Halogen, Alkyl oder Aryl; Y = Alkyl oder Aryl). Diese sind thermisch überraschend stabil. Reduziert man die Monohalogen-Komplexe mit LiAlH<sub>4</sub>, so entstehen Organohydrid-Komplexe vom Typ [MeHY(Chel)<sub>2</sub>]. Sie sind bei Ausschluß von Luft thermisch stabil und liefern mit Halogenwasserstoff unter H<sub>2</sub>-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 SiO<sub>2</sub> durch Einwirkung von Alkyl-aluminiumhalogeniden gelingt nach R. C. Anderson und G. J. Sleddon bei 200 bis 300 °C. In offenen Systemen entstehen Tetraalkylsilane, in geschlossenen Systemen Alkyl-halogenosilane als Hauptprodukte. Die Ausbeuten



betragen 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 SiO<sub>2</sub>-Oberfläche zu Alkyl-halogenosilanen 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-äthylendiamin und Kupfer(I)-chlorid (Molverhältnis 17:7:20). Dieses Gemisch katalysiert die Reaktion



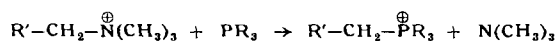
Z bedeutet eine elektronegative Gruppe (z. B. CN). Kocht man beispielsweise Acrylnitril mit Methylchlorosilan 40 h mit dem Katalysator, so bildet sich mit 79 % Ausbeute  $\beta$ -Cyanäthyl-methylchlorosilan. Nach bisherigen Verfahren betrug die Ausbeute bestenfalls 10 %. Das  $\alpha$ -Additionsprodukt bildet sich nicht. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1000 [1961]). —Hg. (Rd 707)

**Tetrasauerstoff-difluorid  $O_4F_2$**  („Oxozon-fluorid“) soll nach A. V. Grosse, 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  $O_2$  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 Äquivalentgewicht 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)

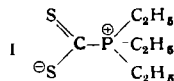
**Ein neues Magnesium-arsenid,  $MgAs_4$** , beschreibt K. Pigon.  $MgAs_4$  wird direkt aus den Elementen gewonnen. (12 h/700 °C, im Vakuum.) Von gleichzeitig entstehendem  $Mg_3As_2$  läßt es sich durch konz. HCl, gegen die es beständig ist, trennen. Dagegen wird es von konz.  $HNO_3$  zersetzt.  $MgAs_4$  ist ein schwarzgraues Pulver vom Fp  $792 \pm 5^\circ C$  (unter 5 atm As-Dampfdruck). Auf Grund seines Zersetzungsdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur wurde seine Bildungswärme zu  $-27 \text{ kcal/mol}$  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:



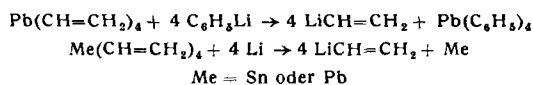
Voraussetzung für das Eintreten der Reaktion ist, daß der übertragene Rest als Carbenium-Ion mesomeriestabilisiert ist oder ein ungesättigtes System bilden kann, an das sich das Phosphin addiert. Man erhält auf diesem Wege die P-Analoga von Mannich-Basen als quartäre Salze. Die Komponenten werden in 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<sub>Äthyl</sub> = 1,79 bis 1,84 Å, P—C(CS<sub>2</sub>) = 1,78 Å). Das C(CS<sub>2</sub>)-Atom ist mit den beiden Schwefel- und dem Phosphoratom koplanar. 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. Juenge und D. Seyferth. In Äther lassen sich folgende Reaktionen ausführen:

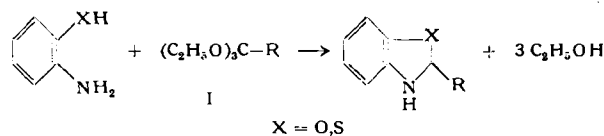


Man gibt die Komponenten in ätherischer Lösung zusammen, im zweiten Fall (Substitutionsreaktion) muß man 2 h rühren. Nach Entfernen des Niederschlages verdampft man das Lösungsmittel und erhält fahlweißes Vinylolithium (Ausbeute in beiden Fällen etwa 90 %). Dieses ist extrem empfindlich (selbstentzündlich) 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,  $\gamma$ -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-undecensäure (82 % Ausb. nach Aufarbeitung mit alkalischem  $H_2O_2$ ).  $\gamma$ -Lactone reagieren auch bei einem Überschuß an Reagenz nur mit einem Mol, so  $\gamma$ -Valerolacton zu  $\gamma$ -Hydroxyvaleraldehyd (25 °C, 15 h, 76 % Ausb.). (J. Amer. chem. Soc. 83, 486 [1961]). —Se. (Rd 631)

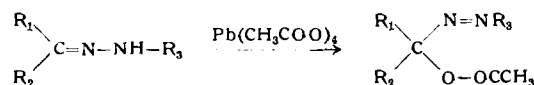
**Eine neue Synthese von Benzthiazolen und Benzoxazolen** fanden G. L. Jenkins et al. Sie setzten o-Amino-thiophenol bzw. o-Aminophenol mit Carbonsäure-orthoestern (I, R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) um.



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)

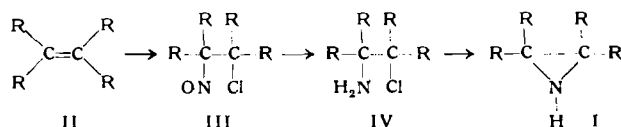
**Die Dehydratisierung mit Phosphorsäure-estern** untersuchten T. Mukaiyama und T. Hata. Zur Darstellung der Ester wurden Alkohole unter kräftigem Rühren zu  $P_2O_5$  getropft und das Gemisch bis zur Bildung einer homogenen Masse eventuell erwärmt. Das Produkt aus 4 Mol Äthanol/3 Mol  $P_2O_5$  dehydratisiert Benzaloxim in 15 min bei 100 °C mit 98 % Ausbeute zu Benzoxim. 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 Verbindungs-kategorie, gewannen D. C. Iffland, L. Salisbury und W. R. Schafer durch Oxydation von (Keton-)Phenylhydrazonen mit Bleitetraacetat. Die Reaktion verläuft nach:



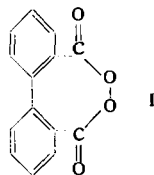
Die Verbindungen werden bei 0 bis 10 °C mit einem geringen Überschuß an Oxydationsmittel in Methylchlorid erhalten. Aus Aceton-phenylhydrazone entsteht so in 83 % Ausb. 2-Acetoxy-2-phenyl-azopropan, Kp 89 °C. (J. Amer. chem. Soc. 83, 747 [1961]). —Se. (Rd 655)

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



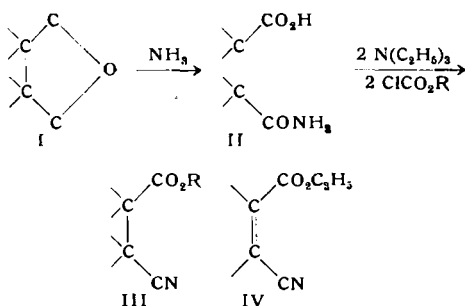
Ausbeuten lagen zwischen 70 und 80 %. Die Synthese ist auch auf Tri- und disubstituierte Äthene anwendbar. Bei monosubstituierten Äthenen versagt dagegen die Umsetzung mit Nitrosylechlorid. (J. Amer. chem. Soc. 82, 6068 [1960]). —Hg. (Rd 717)

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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  30 min bei 20 °C unter  $\text{N}_2$  stehen gelassen. Die gelbliche Lösung wird dann bei -70 °C ozonisiert (1 Mol). Aus der farblosen Lösung gewinnt man nach Abfiltrieren nicht umgesetzten Phenanthrenchinons und Abdampfen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 °C)



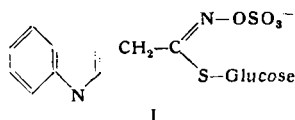
liefert das reine Produkt, das beim Erhitzen über 70 °C oder durch Schlag heftig explodiert. Mit Trimethylphosphit wird aus I in über 80 % Ausb. Diphensäure isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 83, 492 [1961]). —Se. (Rd 632)

Eine neue Synthese von  $\beta$ -Cyancarbonsäure-estern fanden C. K. Sauers und R. J. Cotter. Ausgangsmaterial sind fünfgliedrige Säureanhydride (I), aus denen man mit Ammoniak in hoher Ausbeute die Dicarbonsäure-halbamide (II) gewinnt. Diese Halbamide werden in Dichlormethan bei 0–5 °C mit je 2 Äqu. Triäthylamin und Chlorameisensäure-äthylester umgesetzt. In schwach exothermer



Reaktion bilden sich  $\beta$ -Cyancarbonsäure-äthylester (III). Beispielsweise entsteht  $\beta$ -Cyanacrylsäure-äthylester (IV) aus Maleinsäure mit 91 % Ausbeute. (J. org. Chemistry 26, 6 [1961]). —Hg. (Rd 663)

Glucobrassicin, ein neues Senfölglycosid, 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 pH = 7 Thiocyanat und 3-Hydroxymethyl-indol, bei pH = 3 bis 4 auch 3-Indolyl-acetonitril. Diese Abbaureaktionen zeigen,



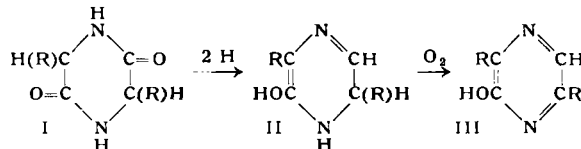
daß Glucobrassicin in vivo Vorstufe von Indol-Derivaten sein kann, die als Wachstumsstoffe bekannt sind. Als Thiocyanatquelle könnte Glucobrassicin für die seit langem bekannte kropfbildende Wirkung von *Brassica*-Arten verantwortlich sein. (Suomen Kemistilehti B 34, 15 [1961]). —Hg. (Rd 661)

Die Gewinnung von  $^{32}\text{P}$ -Adenosintriphosphat (ATP) mit hoher spezifischer Radioaktivität beschreibt G. Pfeleiderer. Die Verbindung wird enzymatisch aus anorganischem  $^{32}\text{P}$ -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

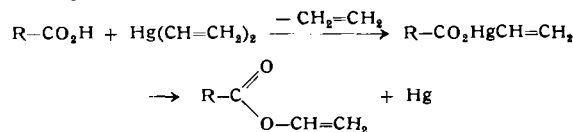
Reaktion (1) wird durch 3-Phosphoglycerinaldehyd-Dehydrogenase, Reaktion (2) durch Phosphoglycerat-Kinase katalysiert. Die Ausbeute (bezogen auf Radioaktivität) beträgt 30 %, es konnten Präparate mit einer spezifischen Radioaktivität von 4,8 mC/ $\mu$ Mol erhalten werden. Nur der endständige Phosphat-Rest 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  $\gamma$ -Bestrahlung ( $^{60}\text{Co}$ ;  $7 \cdot 10^{19}$  eV/ml)  $\text{O}_2$ -freier wässriger Lösungen cyclischer Peptide, wie Alaninanhydrid, Glycinanhydrid, tritt bei  $\text{O}_2$ -Zutritt eine charakteristische Veränderung im UV-Absorptionsspektrum (Maximum bei 320–340 m $\mu$ ) auf, die durch Säure- oder Alkalizusatz beschleunigt wird. Aus



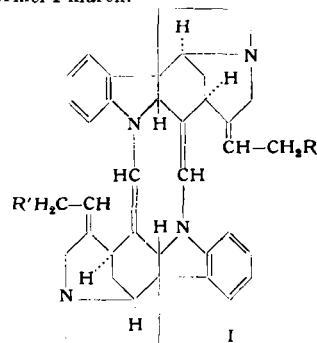
einer bestrahlten Lösung von Alaninanhydrid konnte 2-Hydroxy-3,6-dimethylpyrazin isoliert werden. Anscheinend wird durch die strahleninduzierte Reduktion und anschließende Dehydratisierung das Diketopiperazin-Molekül I in das oxydationsempfindliche 1,2-Dihydropyrazin-Derivat II übergeführt und dieses 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 Vinyl ester der Säure (Ausbeuten 40 bis 90 %). Arbeitet man in einem Lösungsmittel, so gelingt es meist, das Vinylquecksilbersalz der Säure als Zwischenprodukt zu isolieren.



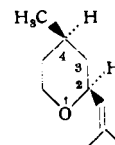
Ähnlich reagieren Phenole zu Vinyläthern (Ausbeute: 80–100 %). Zwischenprodukt ist auch hier das O-Vinylquecksilber-Derivat. (J. Amer. chem. Soc. 83, 851 [1961]). —Hg. (Rd 708)

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 Mitarb. 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 Carboimid-Methode zusammengefügt. I hatte  $[\alpha]_D^{25} = -71,3^\circ$  in 10% Essigsäure,  $R_f = 0,44$ . (J. Amer. chem. Soc. 83, 487 [1961]). —Se. (Rd 633)

Eine Anti-Tumor-Komponente konnten T. Ukita und A. Tanimura aus dem Acetonextrakt chinesischer Perlgrauen 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 Coixinolide (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  $\alpha$ -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 Polysulfandisulfonsäuren, sowie das  $S_2O$  hinzugefügt. Eine Erweiterung der Systematik der Phosphorsäuren, das  $(PH)_x$  sowie die freien Thio-säuren 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 Bornitrids) 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 Zeitabelle 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 welchem großem Umfang in jüngster Zeit an seiner weiteren Erschließung 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 dürften 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 Hauptanwendungsgebiete 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 weiteres 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 249 75  
Fernschreiber 04-61 855 foerst heidelberg.

© 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 Rahmenabkommens 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 whh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg