

GDCh-Ortsverband Berlin

am 27. April 1961

H. BETHGE, Halle/S.: Neue Untersuchungen zum Kristallabbau und Kristallwachstum am NaCl.

Nach der Theorie zum Kristallwachstum und zum Kristallabbau ist auf der Kristalloberfläche eine Lamellenstruktur mit Stufenhöhen atomarer Größenordnung zu erwarten. Solche der Theorie ausgezeichneten Strukturen liefert die Abdampfung im Hochvakuum. Die elektronenmikroskopische Abbildung der auf einer Würfelfläche zumeist nur einen Netzebenenabstand hohen Lamellenstufen gelingt durch das Präparationsverfahren der Golddekorierung. Verlauf und Anordnung der Abdampflamellen werden durch die zur Oberfläche durchstoßenden Versetzungen vorgegeben, wobei für den Fall der Schraubenversetzung die jeweils zugehörigen Burgers-Vektoren die Stufenhöhe bestimmen. In Übereinstimmung mit den gittertheoretisch zu erwartenden Größen der Burgers-Vektoren werden Abdampfspiralen mit der Stufenhöhe $a/2$ und a beobachtet. Für die runden, häufigeren Spiralen der Stufenhöhe $a/2$ ist die Abdampfgeschwindigkeit isotrop, für die quadratisch begrenzten, doppelt so hohen Abdampfspiralen muß dagegen die Abbaugeschwindigkeit in [110]-Richtung größer sein. Dieser experimentelle Befund läßt sich theoretisch begründen, wobei sich die Gedankengänge der Kossel-Stranskischen Theorie auszeichnen bewähren.

Die Abdampfstrukturen werden durch Verunreinigungen der Kristalle in zweierlei Weise beeinflußt. Einmal führen „verunreinigte Versetzungen“ zu tiefen Grübchen, zum anderen beeinflussen homogen im Kristall verteilte Verunreinigungen den Verlauf der Lamellenstufen, die an den Verunreinigungen hängen bleiben. Die Ergebnisse an mit Ca-Ionen dotierten Kristallen zeigen, daß es dadurch möglich sein sollte, solche atomar vorliegenden Verunreinigungen abzubilden, die eine erhöhte Bindungsenergie des Gitters bewirken.

Zum Kristallwachstum am NaCl wurden elektronenmikroskopisch beobachtete Strukturen beschrieben, die durch folgenden Wachstumsvorgang entstehen: Auf einem durch Wasserdampf in dünnster Schicht angelösten Kristall wachsen bei einer Temperung im Hochvakuum die zuvor gelösten Kristallbausteine derart auf, daß auch hier die von der Theorie erwarteten Lamellenstrukturen entstehen.

[VB 466]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 8. Mai 1961

G. RINCK und *H. HEYDTMANN*, Frankfurt/M.: Über die Kinetik des thermischen Zerfalls der Monochlorparaffine in der Gasphase.

Der homogene thermische Zerfall der Monochlorparaffine in der Gasphase, der zu Olefin und Chlorwasserstoff führt, zeigt alle charakteristischen Eigenschaften von unimolekularen Reaktionen. Die Zerfallsgeschwindigkeiten der Monochlorparaffine lassen sich zu deren Molekülstruktur in Beziehung bringen. Bei einem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten ist zu beachten, daß für die meisten Moleküle mehrere Übergangszustände möglich sind, und zwar gerade so viele, wie es gleichwertige Wasserstoff-Atome in α -Stellung zum gebundenen Chlor-Atom gibt. Beim Isobutylchlorid ist dies z. B. nur ein Wasserstoff-Atom, während es beim tert. Butylchlorid neun Wasserstoff-Atome sind. Man muß deshalb die Geschwindigkeitskonstanten jeweils durch eine entsprechende Zahl dividieren, und man erhält sog. reduzierte Arrheniusche Gleichungen $k' = A'' \cdot e^{-E/RT}$. Aus einer graphischen Darstellung dieser Beziehungen im $\log k'/T$ -Diagramm lassen sich folgende Regelmäßigkeiten für den thermischen Zerfall der Monochlorparaffine ablesen:

1. Die Abspaltungsgeschwindigkeit nimmt zu in der Reihenfolge: prim. Chlor-Atom, sek. Chlor-Atom, tert. Chlor-Atom.
2. Erst in zweiter Linie ist die Stellung des abzuspaltenen Wasserstoff-Atoms ausschlaggebend. Mit nach der ersten Regel gleichgestellten Chlor-Atomen spaltet ein tert. Wasserstoff-Atom schneller ab als ein sekundäres, dieses wiederum schneller als ein primäres.
3. Bei der Abspaltung von Chlor-Atomen und Wasserstoff-Atomen, die nach den ersten beiden Regeln gleichgestellt sind, hat eine Kettenverlängerung des Paraffins eine Reaktionsbeschleunigung zur Folge.
4. Wenn zwei stereoisomere Verbindungen durch Abspaltung der gleichen Atome entstehen können, wird diejenige Verbindung bevorzugt gebildet, deren Übergangszustand die geringste sterische Behinderung aufweist.

Diese Regeln lassen sich bisher nur teilweise theoretisch deuten.

[VB 473]

Rundschau

Phosphinoxyd PH_3O erhielten *E. Wiberg* und *G. Müller-Schiedmayer* als Borin-Addukt $\text{H}_3\text{P}-\text{O}-\text{BH}_3$ (I) durch Reduktion von POCl_3 mit LiBH_4 bei -115°C . I fällt aus ätherischer Lösung als weißer Niederschlag aus; beim Erwärmen auf -90°C geht es unter Entwicklung von 1 Mol H_2 und Bildung von H_2POBH_3 in Lösung, das beim Abdampfen des Äthers als zähe, polymere Masse hinterbleibt. Vermeidet man die Adduktbildung, indem man POBr_3 mit LiH hydriert, so zerfällt intermediär gebildetes PH_3O sofort quantitativ unter H_2O -Abspaltung zu polymerem $(\text{PH})_x$. Bei der Hydrierung von POCl_3 mit LiAlH_4 bei -115°C entsteht hauptsächlich PH_3 neben wenig $(\text{PH})_x$. (Z. anorg. allg. Chem. 308, 352 [1961]). — Ko. (Rd 740)

Die Reduktion von Uranoxyden durch Magnesium in flüssigen Metallen wurde von *A. Schneider*, *R. K. Steuneberg* und *L. Burris jr.* untersucht. Es wurde bei 670 – 900°C unter Schutzgas in flüssigen Magnesium-Cadmium- und Magnesium-Zink-Legierungen gearbeitet. Während der Reaktion muß gut gerührt werden. Ständig wurden pro Liter Schmelze etwa 150 g Uran gewonnen. Das entstehende Magnesiumoxyd wird mit einer Mischung von geschmolzenen Alkali- und Erdalkalichloriden extrahiert; das Uran fällt als Pulver oder Schwamm an. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 16 L 46). — Ost. (Rd 691)

Über Versuche zur Uran-Gewinnung aus Grubenwässern mit Ionenaustauschern berichtet *H. Ziehr*. Wasser aus einer Uranerzführenden Flußspat-Grube bei Wölsendorf, das stellenweise bis zu 20 mg U/l enthält, wurde mit H_2SO_4 auf $\text{pH} = 2,7$ angesäuert und auf eine Anionenaustauscher-Kolonne (Dowex-1, Nitrat-Form) gegeben. Das quantitativ absorbierte Uran wurde mit Wasser eluiert, mit NH_3 gefällt und zu U_3O_8 verglüht. Zur Voranreicherung kann man das mit Soda versetzte Grubenwasser über zerkleinerten, uran-haltigen Flußspat leiten, wobei man Gehalte von 50 bis 60 mg U/l erreicht. Das Verfahren scheint zur Uran-Gewinnung aus armen Uran-Vorkommen geeignet zu sein. (Atomkernenergie 6, 162 [1961]). — Ko. (Rd 741)

Niobdihydrid, NbH_2 , erhielten *G. Brauer* und *Horst Müller* durch kathodische Hydrierung ausgeheizter Niob-Bleche. Als Elektrolyt diente 6 n H_2SO_4 , als Anode Borcarbid (Platin ist nicht geeignet), als Kathodenhalterung Gold-Draht. Die Elektrolyse dauerte bei 3 V und 100 mA für Bleche von 1 cm^2 Querschnitt und 0,1 mm Dicke 2 bis 4 Tage. Die Phasenbreite von NbH_2 erstreckt sich von NbH_2 bis über $\text{NbH}_{2,07}$ hinaus. Zwischen dem Monohydrid und NbH_2 (genau zwischen $\text{NbH}_{0,94}$ und $\text{NbH}_{1,09}$) befindet sich ein Zweiphasengebiet. NbH_2 kristallisiert mit kubisch-flächenzentrierter Anordnung der Nb-Atome; die Gitterkonstante beträgt $4,563 \pm 0,001\text{ \AA}$ und ist über den Homogenitätsbereich konstant. NbH_2 zerfällt im Vakuum leicht in Wasserstoff und NbH; auch an der Luft tritt Zerfall ein, doch wird er durch Bildung einer oberflächlichen Oxydschicht häufig inhibiert. (J. inorg. nucl. Chem. 17, 102 [1961]). — Ko. (Rd 744)

Die Reduktion von Perchlorat verläuft mit den meisten in Frage kommenden Reduktionsmitteln recht langsam. *G. A. Rechnitz* und *H. A. Laitinen* haben nach Katalysatoren für die Reduktion von ClO_4^- zu Cl^- gesucht und fanden, daß die Elemente der Chromgruppe am geeignetesten sein dürften. Besonders wirkungsvoll erwies sich ein Zusatz von Molybdat. Die katalytische Wirkung des Molybdäns ist wahrscheinlich auf den Wertigkeitswechsel Mo(VI)–Mo(V) zurückzuführen. Man reduziert in stark saurer Lösung bei erhöhter Temperatur. Als Reduktionsmittel sind Zink- oder Cadmium-Amalgam geeignet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem Reduktionspotential und der Konzentration des Amalgams unabhängig. Das Ende der Reaktion wird durch die Bildung der roten Ionen des Mo(III) angezeigt. Um die ursprünglich vorhandene Menge an ClO_4^- zu ermitteln, bestimmt man die Menge des entstandenen Cl^- . (139. Meeting Amer. chem. Soc. März 1961, 1 B, 3). — Bd. (Rd 734)

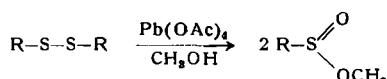
Die Dissoziation von N_2O_4 durch Ultraschall-Absorption untersuchte *M. Cher* zwischen 78 und 395 kHz. Zu der Gleichgewichtsmischung aus NO_2 und N_2O_4 wurde als Inertgas N_2 , Ar oder CO_2 gegeben. Die Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten

zeigt einen Verlauf, wie er bei Vorliegen eines Relaxations-Mechanismus charakteristisch ist. Die Frequenz des Absorptionsmaximums nimmt mit der N_2O_4 -Konzentration zu, ist vom Gesamtdruck des Systems nahezu unabhängig und zwischen 25 und 40 °C auch nur wenig temperaturabhängig. Die Schallabsorption wird deshalb der Störung des Gleichgewichtes $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ zugeschrieben. Die Dissoziationsgeschwindigkeit wurde nach der Theorie von Freedman berechnet; die Dissoziation verläuft nach einem Lindemannschen unimolekularen Mechanismus. Die Geschwindigkeitskonstanten für sehr hohe und für sehr kleine Konzentrationen wurden ermittelt und die verschiedenen Fähigkeiten der vorhandenen Moleküle, dem N_2O_4 Energie zuzuführen, abgeschätzt. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 50 R). —Hö. (Rd 692)

Liganden-Austausch ist ein neues Verfahren zur chromatographischen Trennung von Verbindungen, die Komplexe oder Addukte mit Metall-Ionen bilden können. F. Helfferich, der es soeben beschrieben hat, verwendet einen Ionenaustauscher, der komplexbildende Metall-Ionen (Cu^{2+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} etc.) enthält. Damit eine Verdrängung dieser Ionen vom Austauscher vermieden wird, sollte das Austauscherharz Carboxyl-Gruppen, Amino-Gruppen oder chelatbildende Gruppen (z.B. Iminodiessigsäure in Dowex A-1) besitzen. Durch Liganden-Austausch lassen sich trennen bzw. isolieren: Ammoniak, organische Amine, Polyalkohole, Olefine, Acetylen-Derivate, organische Säuren und Aminosäuren. Der besondere Vorteil des Verfahrens besteht in der Spezifität, mit der die Liganden vom Metall gebunden werden. Dies ermöglicht einerseits sehr scharfe Trennungen und andererseits die Anreicherung komplexbildender Stoffe aus extrem verdünnten Lösungen. Außerdem sind die Variationsmöglichkeiten durch die freie Wahl des Metall-Ions ungewöhnlich groß. (Nature [London] 189, 1001 [1961]). —Hg. (Rd 713)

Keto-Enol-Umwandlungen in H_2O und D_2O untersuchte F. A. Long. Die säurekatalysierte Umwandlung von 1,2-Cyclohexandion in sein Enol kann gut studiert werden, da sie selbst in Gegenwart von 7 m HClO_4 noch mit messbarer Geschwindigkeit verläuft. Hin- und Rück-Reaktion sind vom Säuregrad abhängig, die Steigung der H_0 -Funktion beträgt 0,7. Die basekatalysierten Umwandlungen von β -Diketonen, Methyl-acetyl-aceton und 2-Acetyl-cyclohexanon erlauben eine Abschätzung der relativen Aciditäten und Basizitäten der in Wasser vorliegenden Molekül-Arten. Daraus haben H_2O und D_2O nahezu dieselbe Basenstärke, ebenso OH^- und OD^- . H_3O^+ und D_3O^+ sind gleich starke Säuren, dagegen ist H_2O eine etwa sechsmal stärkere Säure als D_2O . (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 12 R). —Hö. (Rd 693)

Zur Darstellung von Sulfinsäureestern beschreiben L. Field et al. ein einstufiges Verfahren, das in der Oxydation von Disulfiden mit Bleitetraacetat in kochendem Chloroform/Methanol besteht. Statt der Disulfide können auch Thiole verwendet werden, da sie durch das Oxydationsmittel intermedial in Disulfide umgewandelt werden.



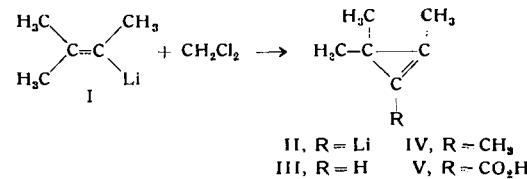
Die Ausbeuten an Sulfinsäureester lagen in 9 Fällen zwischen 30 und 87 %. Elektronegative Gruppen in aromatischen Disulfiden behindern die Reaktion: o-Methoxy-carbonylphenyl-disulfid lieferte nur 30 % Sulfinsäureester, mit o- und p-Nitrophenyl-disulfid lagen die Ausbeuten noch niedriger (8 bzw. 12 %). Man tropft Bleitetraacetat in Chloroform zum Disulfid in Chloroform/Methanol, kocht 10–24 h, gibt abermals Bleitetraacetat hinzu und kocht weitere 12 h. Der Sulfinsäureester wird mit Wasser ausgefällt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1256 [1961]). —Hg. (Rd 712)

Carbonyl-Verbindungen werden durch Organozinnhydride zu Alkoholen reduziert. Nach H. G. Kuivila und O. F. Beumel jr. werden zwei Wasserstoff-Atome direkt auf die Ausgangsverbindung übertragen. Es bildet sich nicht intermedial ein Metallalkoholat, so daß sich ein Hydrolyseschritt erübrigert und saure oder alkalische Bedingungen vermieden werden können. Die Doppelbindung α,β -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen wird nicht angegriffen. Die Stereoselektivität ist ähnlich wie bei NaBH_4 ; z. B. ergab die Reduktion von 4-tert.-Butyl-cyclohexanon mit $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$ zu 88 % den trans-Alkohol. Benzil gab ausschließlich meso-Hydrobenzoin. Besonders vorteilhaft sind Diorgano-zinndihydride R_2SnH_2 ($\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ oder C_6H_5):



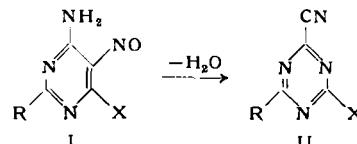
(J. Amer. chem. Soc. 83, 1246 [1961]). —Ko. (Rd 743)

Eine neue Synthese von Cyclopropenen fanden G. L. Closs und L. E. Closs: gibt man Dichlormethan bei -35°C zu einer Lösung von 1,2-Dimethyl-propenyl-lithium (I) in Tetrahydrofuran, so entsteht 2,3,3-Trimethyl-cyclopropenyl-lithium (II), das sich durch folgende Reaktionen zu erkennen gibt: Bildung von 2,3,3-Trimethyl-cyclopropan (III) bei der Hydrolyse, Bildung von 1,2,3,3-Tetramethyl-cyclopropan (IV) mit CH_3J und Bildung der



Säure (V) mit CO_2 . Die Ausbeuten der Folgeprodukte III bis V betragen 40–50 %. III reagiert mit Methyl-lithium in Tetrahydrofuran wieder zu II. Die Säure V ist stärker ($\text{pK}_s = 3,7$) als andere α,β -ungesättigte Carbonsäuren. Die endocyclische Doppelbindung in den Verbindungen III bis V wird durch das kernmagnetische Resonanzspektrum bewiesen. Die Reaktion zwischen I und Dichlormethan beginnt vermutlich mit der Bildung von Chlorcarben, das sich mit überschüssigem I zu II umsetzt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1003 [1961]). —Hg. (Rd 724)

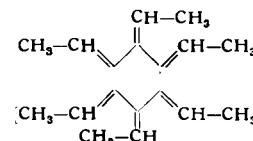
5-Nitroso-6-amino-pyrimidine lagern sich in 2-Cyan-s-triazine um, fanden E. C. Taylor, C. W. Jefford und C. C. Cheng. Man erhitzt das 5-Nitroso-6-amino-pyrimidin (I) mit wasserabspaltenden Mitteln, wie Benzolsulfonylchlorid + Pyridin, Acetanhydrid oder



Trifluoressigsäure-anhydrid. Das 2-Cyan-s-triazin (II) entsteht in guter Ausbeute. Beispiele: 2-Phenyl-4,6-diamino-5-nitroso-pyrimidin (I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{NH}_2$) und SOCl_2 liefern 2-Cyan-4-phenyl-6-amino-s-triazin (II, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{NH}_2$), $\text{Fp} = 207^\circ\text{C}$, Ausb. 30 %; 2-Dimethylamino-4-hydroxy-5-nitroso-6-amino-pyrimidin (I, $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{X} = \text{OH}$) und Essiganhydrid ergeben 2-Cyan-4-dimethylamino-6-hydroxy-s-triazin (II, $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{X} = \text{OH}$), $\text{Fp} = 262^\circ\text{C}$, Ausb. = 84 %. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1261 [1961]). —Ko. (Rd 742)

Die Darstellungsweisen von Dichloracetylen haben R. Riemschneider und K. Brendel verglichen. Das Ottische Verfahren (Überleiten von Trichlorathylen/Äther-Dampfgemisch über erhitztes Alkali in N_2 -Atmosphäre) wurde für den Labormaßstab als geeignetste befunden. Durch wesentliche Abänderung der Ottischen Apparatur wurde die Herstellung von C_2Cl_2 /Äther-Lösungen mit verschiedenen C_2Cl_2 -Gehalten und von ätherfreiem C_2Cl_2 vereinfacht. Während C_2Cl_2 /Äther-Lösungen bis zu 50 Mol-% durch Bildung einer nicht autoxydablen 1:1-Molekülverbindung bei niedriger Temperatur stabilisiert sind, erwiesen sich höherkonzentrierte Lösungen und ätherfreies C_2Cl_2 wegen des explosionsartigen Zerfalls in Gegenwart von Sauerstoff-Spuren und wegen der thermischen Instabilität als außerordentlich gefährlich. Durch experimentelle Abschätzung und durch Extrapolation der Werte von ätherischen Lösungen wurde die Dichte des C_2Cl_2 abweichend zu früheren Angaben zu $1,37 \pm 0,2$ und der Brechungsindex zu 1,448 bestimmt. Bezüglich der Diels-Alder-Reaktion scheint C_2Cl_2 keinen philodienen Charakter zu haben. (Liebigs Ann. Chem. 640, 1, 5, 13 [1961]). —Hg. (Rd 690)

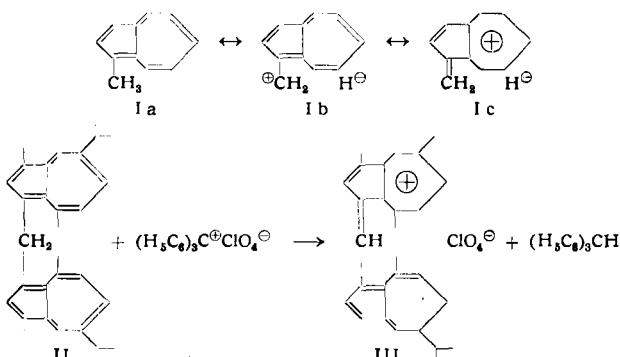
Hexääthylliden-cyclohexan (I), $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$, einen neuen Kohlenwasserstoff beschreiben H. Hopff und A. K. Wick. Er entsteht durch Enthalogenierung des leicht zugänglichen Hexa(α -bromäthyl)-benzols mit Mg in 29 % Ausbeute. Im festen wie im gelösten Zustand zersetzt sich die Substanz unter Licht- und Lufteinfluß langsam zu fluoreszierenden harzigen Produkten.



Aus Aceton kristallisiert der Kohlenwasserstoff in prismatischen Kristallen, die im Hochvakuum bei 100 – 110°C sublimieren und bei $133,5$ – 134°C schmelzen. Die Strukturaufklärung gelang im wesentlichen über das Kernresonanzspektrum: es zeigt ein Dublett

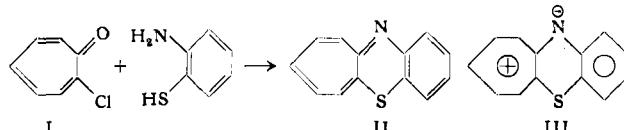
(8,2 ppm) und ein Quadruplett (4,7 ppm), herrührend von der Gruppierung =CH—CH₃, während im Spektrum keine Banden von andersartig gebundenen H-Atomen auftreten. Es geht keine Diels-Alder-Reaktionen ein. (Helv. chim. Acta 44, 380 [1961]). —Gä. (Rd 685)

Hybrid-Hyperkonjugation in 1-Methyl-azulen. Nach E. C. Kirby und D. H. Reid ist 1-Methyl-azulen als Resonanzhybrid zu formulieren, an dessen Grundzustand u.a. die polaren Grenzstrukturen I b und I c beteiligt sind. Es sollten sich also Reaktionen finden lassen, bei denen ein H der Methyl-Gruppe als Hydrid-Ion abgespalten wird. Eine solche Reaktion ist jetzt in der Umsetzung von 3,3'-Diguajazulenyl-methan (II) mit Triphenylmethyl-perchlorat gefunden worden. Neben Triphenylmethan entsteht mit



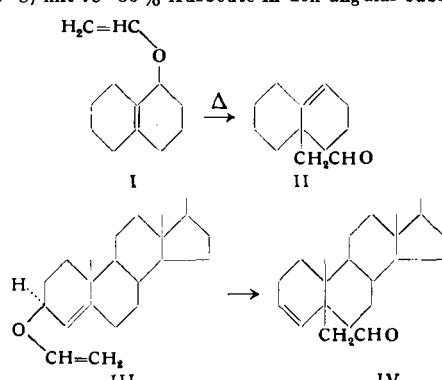
geringer Ausbeute das Perchlorat III. Es sind schwarze Kristalle (aus Essigsäure), die bei 243–248 °C unter Zersetzung schmelzen. III ist nach Mischschmelzpunkt und sichtbarem Spektrum mit einem authentischen Präparat identisch. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 27, S.1). —Hg. (Rd 722)

Benzotropothiazin synthetisierten T. Nozoe, T. Asao und K. Takahashi. Sie ließen ein Gemisch aus 2-Chlortropon (I) und o-Aminothiophenol in Methanol bei Raumtemperatur stehen. Nach 3 h war das Kondensationsprodukt II in Form roter, bei 87 °C schmelzender Plättchen isolierbar. II ist gegen heißes Alkali und heiße Säuren beständig, ergibt mit organischen Lösungsmitteln



oder verd. Säure tiefrote Lösungen und bildet ein Pikrat. Die Verbindung ist katalytisch nicht zu hydrieren, bildet kein Methojodid, mit HJ und HBr entstehen jedoch Salze. Es wird angenommen, daß II durch Resonanz (III) stabilisiert ist. (Bull. chem. Soc. Japan 34, 146 [1961]). —Hg. (Rd 711)

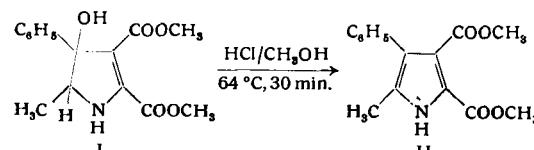
Die stereospezifische Alkylierung angularer Stellungen gelingt nach A. W. Burgstahler und I. C. Nordin unter Ausnutzung der Claisen-Umlagerung. Beispielsweise geht der bicyclische Vinyläther I bei zweistündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr (190–195 °C) mit 75–80 % Ausbeute in den angular substituierten



Aldehyd II über. Ähnlich konnte der Vinyläther des Δ^4 -Cholesten-3 β -ols (III) mit 80–85 % Ausbeute in Δ^5 -5 β -Cholestenyl-acetaldehyd (IV) umgelagert werden (Dekalin als Lösungsmittel). Der angular C-Substituent steht im Produkt auf der gleichen Seite des Moleküls wie die Sauerstoff-Funktion im Ausgangsmaterial. (J. Amer. chem. Soc. 83, 198 [1961]). —Hg. (Rd 715)

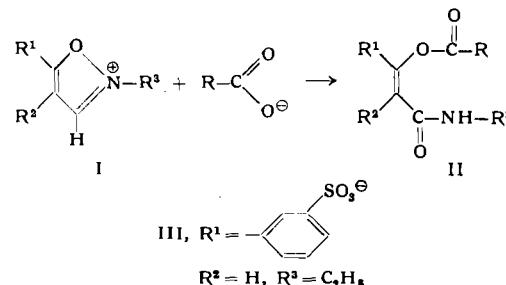
Eine neue Methode zur direkten Herstellung aromatischer und aliphatischer Peroxsäuren geben L. S. Silbert, E. Siegel und D. Swern an. Sie besteht in der Umsetzung von 90–95 % igem H₂O₂ mit einer Lösung oder Aufschlemnung einer Carbonsäure in Metansulfinsäure (Molverhältnis 3:1:5) bei 30–60 °C (1–3 h). unlösliche Carbonsäuren werden zweckmäßig durch die besser löslichen Ester ersetzt. Labile funktionelle Gruppen, wie OH, CN, bleiben unverändert. Die Ausbeuten betragen meist 85–97 % (Reinheitsgrad 93–99 %). Beispiele: Peroxybenzoësäure, 95 % (Ausbeute); p-Nitro-peroxybenzoësäure, 94; o-Nitro-, > 70; Di-peroxy-terephthalsäure, 75; p-Cyanperoxybenzoësäure, 75; Peroxylaurinsäure, 97; Peroxystearinsäure, 90; Diperoxysebacinsäure, 92; 12-Hydroxy-peroxystearinsäure, 90; α -Hydroxy-peroxystearinsäure, 86; α -Bromperoxystearinsäure, 86; α -Bromperoxycaprinsäure, 85; p-Methoxy-peroxybenzoësäure ist auf diesem Wege nicht herstellbar. (139. Meeting Amer. chem. Soc., 1961, 15 O). —Ma. (Rd 687)

Pyrrole stellen J. E. Hendrickson und R. Rees aus α -Aminoketonen in Gegenwart schwacher Basen dar. Wird α -Amino-propiophenon-hydrochlorid mit Acetylendicarbonsäure-dimethyl-ester im Beisein von Natriumacetat (je 1 Mol) in Methanol unter Rückfluß erhitzt, so wird nach 10 min I, Fp 108 °C, in 80 % Ausb. isoliert, das mit HCl/Methanol (30 min, Rückfluß) in II, Fp 183 °C, übergeht.



Die Isolierung der Zwischenstufe I ist nicht erforderlich. Die Methode ist auch zur Synthese von substituierten Chinolinen bereits mit Erfolg herangezogen worden (z.B. ausgehend von 6-Aminopiperonal). (J. Amer. chem. Soc. 83, 1250 [1961]). —Se. (Rd 726)

Eine neue Peptid-Synthese fanden R. B. Woodward et al. Sie beruht darauf, daß Anionen von Carbonsäuren unter milden Bedingungen glatt mit Isoxazoliumsalzen (I) zu Enoestern (II) reagieren, wenn das Isoxazoliumsalz an C-3 keinen Substituenten trägt. Die Enoester (II) reagieren als carboxyl-aktivierte Komponenten mit Aminosäure- oder Peptidestern. Man setzt 1 Mol einer Aminosäure oder eines Peptides mit geschützter Aminogruppe in Acetonitril oder Nitromethan in Gegenwart von 1 Mol Triäthylamin bei



0 oder 25 °C mit 1 Mol N-Äthyl-5-phenylisoxazolium-3'-sulfonat (III) um und röhrt das Gemisch nach Zugabe von 1 Mol Aminosäureester- oder Peptidester-hydrochlorid und 1 Mol Triäthylamin über Nacht bei Raumtemperatur. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum läßt sich das Peptid isolieren. Die Produkte sind ungewöhnlich rein (häufig genügt einmaliges Umkristallisieren), die Ausbeuten sind hoch (75–95 %) und die Racemisierung ist gering. Hydroxyprolin und Tyrosin reagieren, ohne daß die OH-Gruppen geschützt werden müssen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1010 [1961]). —Hg. (Rd 723)

Hormone beeinflussen den Diphosphopyridinnucleotid-Gehalt der Leber. P. Greengard et al. fanden, daß hypophysektomierte Ratten nach der intraperitonealen Injektion von Nicotinamid sehr viel mehr Diphosphopyridinnucleotid (DPN) in der Leber synthetisieren als gewöhnliche Ratten. Der DPN-Anstieg bleibt normal, wenn den Ratten nach der operativen Entfernung der Hypophyse ACTH gegeben wird. Entfernung der Nebennieren wirkt ähnlich aber nicht so stark wie die Entfernung der Hypophyse. Diese Beobachtungen führen zu der Hypothese, daß die Hormone der Hypophyse und Nebennierenrinde den Stoffwechsel zum Teil dadurch regulieren, daß sie den DPN-Gehalt der Leber kontrollieren. (Biochim. biophysica Acta 47, 614 [1961]). —Hg. (Rd 716)

Ein Kriterium einer Blei-Vergiftung ist die Ausscheidung von δ-Aminolävulinsäure im Urin, wie W. Stich fand. Gesunde Menschen scheiden täglich im Mittel 2,13 mg Aminolävulinsäure im Harn aus. Bei einer Bleivergiftung steigt dieser Wert auf 11,24 mg bis 0,1 g/Tag. Außer der Bleivergiftung führt nur die akute Porphyrie zu einer vermehrten Ausscheidung von δ-Aminolävulinsäure, doch ist eine Differenzierung möglich, da bei der akuten Porphyrie zugleich beträchtliche Mengen Porphobilinogen ausgeschieden werden. Blei hemmt im Stoffwechsel die Umwandlung von δ-Aminolävulinsäure in Porphobilinogen. Von 140 Arbeitern einer Bleihütte zeigten 90 (= 64 %) eine pathologisch gesteigerte Ausscheidung von δ-Aminolävulinsäure. (Klin. Wschr. 39, 338 [1961]). —Hg. (Rd 710)

Die Fraktionierung aminosäure-spezifischer, löslicher Ribonucleinsäure, die bei der Protein-Biosynthese als Überträger von Aminosäure-Resten dient, gelang G. Hartmann und Ursel Coy durch Adsorptions-Chromatographie an Hydroxylapatit. 217 mg aus *Escherichia coli* nach dem Phenolverfahren gewonnene lösliche RNS wurden mit Kaliumphosphat-Puffern ($p_H = 6,8$) steigender Molarität von einer 93 cm langen Hydroxylapatit-Säule quantitativ eluiert. Dabei wurde die valin-spezifische RNS praktisch vollständig von der phenylalanin-spezifischen RNS getrennt. Threonin-spezifische RNS wird vor valin-spezifischer RNS eluiert. Die Fraktionen unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung nicht in ihrer Basen-Zusammensetzung. (Biochim. biophysica Acta 47, 612 [1961]). —Hg. (Rd 714)

Literatur

An Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy, von A. D. Cross. Butterworth Scientific Publications, London 1960. 1. Aufl., VII, 80 S., £ .-17.6.

Dieses Buch verfolgt einerseits das Ziel, dem Chemiestudierenden eine knappe Einführung in die IR-Spektroskopie in die Hand zu geben, damit er sich schon im Laufe seines Studiums mit dieser Methode vertraut machen kann; es will andererseits auch dem Praktiker Referenzmaterial bieten, damit er die Spektren seiner Substanzen nach Möglichkeit selbst auswerten kann.

Im ersten Teil (46 S.) werden sehr knapp Theorie und Anwendungsmöglichkeiten, die handelsüblichen Spektrometer und die Präparationstechnik, die quantitative Analyse, die Wasserstoffbrücke sowie einige Gesichtspunkte bei der Interpretation der Spektren behandelt. Der zweite Teil (31 S.) bringt Frequenz-Struktur-Korrelations-Tabellen der wichtigsten charakteristischen Gruppenfrequenzen. Der Text ist knapp und klar, von einem Praktiker für den Praktiker geschrieben. Das zeigt sich — außer an vielen nützlichen Hinweisen — u. a. auch daran, daß der Verf. den Leser vielfach auf einzuhaltende Vorsichtsmaßregeln (z. B. die Giftigkeit der üblichen Lösungsmittel) und auf die Grenzen der IR-Methode aufmerksam macht.

Eine Neuauflage würde gewinnen, wenn die (zumal für den nichtangelsächsischen Benutzer) nicht eben einprägsamen Abkürzungen in den Tabellen durch „Klartext“ ersetzt würden. Das Zurechtfinden in den Tabellen würde dem Leser durch einen weniger komprimierten Satz und durch stärkere Verwendung verschiedener Typen sehr erleichtert werden. Auch möchte der Referent vorschlagen, am Schluß des Buches einige leere Blätter für Notizen der Benutzer einzufügen. Auf eine Reihe von sachlichen Fehlern und Versuchen hat bereits C. G. Cannon bei seiner Besprechung¹⁾ aufmerksam gemacht. Sehr nützlich wäre eine knappe Einführung in die IR-spektroskopische Literatur, die ja im Einzelfall oft genug konsultiert werden muß, ferner ein Hinweis auf diejenigen Sammelreferate, die die Spektren wichtiger Substanzgruppen behandeln.

Es ist hier ein für den Novizen der IR-Spektroskopie als Starthilfe und für den spektroskopischen Alltag recht brauchbares Buch entstanden, das bald neben vielen Spektrometern liegen wird, wenn es auch ausführliche Werke wie etwa die von Bellamy, Jones-Sandorfy oder Lecomte bei der Interpretation der Spektren keineswegs zu ersetzen vermag und dies gewiß auch nicht beabsichtigt.

W. Lüttke [NB 734]

Handbuch der mikrochemischen Methoden, herausgeg. von Fr. Hecht und M. K. Zacherl. Bd. I, Teil 2: Waagen und Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse, Waagen und Wägung, von A. A. Benedetti-Pichler und F. Hecht. Springer-Verlag, Wien 1959. 1. Aufl., IV, 307 S., 125 Abb., geb. DM 80.—.

Benedetti-Pichler gliedert seinen Beitrag in drei Teile. Der erste Teil behandelt Allgemeines; zunächst die inneren und äußeren Einflüsse auf die Präzision, wie sie durch die Veränderungen von Objekt und Tara, durch Temperaturschwankungen und Erschütterungen hervorgerufen werden. Die Genauigkeit und ihre Feststellung durch die verschiedenen Methoden der Eichung der Waagenskala werden anschließend besprochen. Der zweite Teil über Präzisionshebelwaagen behandelt die Konstruktionsprinzipien analytischer Waagen und ihre theoretischen Grundlagen, gibt praktische Empfehlungen für die Behandlung von Analysenwaagen und die Wägetechnik nach verschiedenen Prinzipien. Das in diesem Kapitel Gesagte gilt nicht nur für Mikrowaagen, sondern

¹⁾ Spectrochim. Acta 16, 765 [1960].

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

ebenso auch für die Makrowägung. Der dritte Teil beschäftigt sich zusammenfassend und vergleichend mit der Entwicklung von Waagen für die Wägung kleinster Massen bis in den Bereich des Nannogrammes und darunter, sowohl mit den richtungsweisenden Arbeiten der Forscher als auch mit den ausgereiften Konstruktionen der feinmechanischen Industrie. Insgesamt geben fast 70 Abbildungen einen Überblick über diese erstmalige Zusammenstellung.

F. Hecht behandelt in seinem Abschnitt die in der anorganischen Mikrogravimetrie angewandten Geräte und die Arbeitsweise hiermit. In den ersten drei Teilen werden die bei der Auswahl der geeigneten Bestimmungsform geltenden Gesichtspunkte behandelt und die Vorbereitung zur Analyse (Probenahme, Einwägen, Lösen) und die verschiedenen Arten von Reagensbehältern besprochen. Die übrigen Teile entsprechen den einzelnen Schritten der gravimetrischen Analyse: einfache Rückstandsbestimmungen — Fällung — Filtration und Waschen — Umfällen — Trocknen — Glühen — Abdampfen (des Filtrats) — Abräuchen. Wegen ihrer besonderen Stellung wird die Mikrogramm-Technik *Donaus* in einem besonderen Teil behandelt. Das letzte Kapitel schildert die Mikrobestimmung der Dichte von Flüssigkeiten. Jedes Gerät und die Arbeit mit demselben sind so ausführlich behandelt, daß man notfalls ohne Zurateziehen der verstreuten Originalliteratur die Geräte anfertigen und mit ihnen arbeiten kann.

E. Abrahamczik [NB 737]

Selected Constants. Bd. 8 Oxidation-Reduction Potentials, von D. Bézier und J. Courtois. Pergamon Press, Paris-London-New York-Los Angeles - Frankfurt 1958. 1. Aufl., 41 S., geb. \$ 5.00.

Es handelt sich um eine tabellarische Zusammenstellung bisher gemessener oder berechneter Redoxpotentiale mit Angaben hinsichtlich des Mediums, der Meßmethode und der Informationsquelle. Die Tabelle von Charlot ist eine notwendig gewordene Ergänzung zu den beiden Tabellenwerken über Gleichgewichtskonstanten, die unlängst von Bjerrum, Schwarzenbach und Sillén als Sonderdruck der Chemical Society (London) herausgegeben worden sind.

Im allgemeinen sind Potentiale von Redoxsystemen, die sich als Reaktionskombinationen (z. B. mit Fällungsvorgängen) darstellen lassen (wie z. B. des Systems $\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe(OH)}_3$) nicht tabelliert. Dies ist insofern bedauerlich, als sich gerade hieraus in mühseliger Weise oft sehr interessante Rückschlüsse auf das Verhalten von Substanzen bei Redoxreaktionen ziehen lassen. F. Seel [NB 754]

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 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 Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.