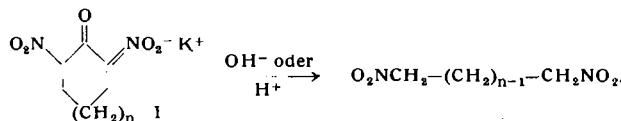


Ein chlorphosphonyliertes Polyolefin synthetisierten E. C. Leonard jr., W. E. Loeb, J. H. Mason und W. L. Wheelwright. Ein durch Niederdruckpolymerisation unter Verwendung von Organometall-Katalysatoren hergestelltes Äthylen-Propylen-Mischpolymerat wurde mittels PCl_3 und O_2 mit reaktionsfähigen Phosphonyldichlorid-Gruppen versehen. Nach Hydrolyse oder Alkoholyse zu Phosphonsäure oder Phosphonsäureestern war durch Reaktion mit Metalloxyden, z. B. Bleioxyd, Vulkanisation möglich. Die Vulkanisate zeichneten sich durch ungewöhnliche Beständigkeit gegen Erhitzen, Ozon und Sauerstoff aus und besaßen ähnliche dielektrische Eigenschaften wie Polyäthylen. (J. appl. Polymer Sci. 5, 157 [1961]). — Ma. (Rd 868)

Die Acrolein-Synthese aus Propylen-Sauerstoff-Gemischen in Kupfer-Rohren ohne Trägerkatalysator wird von M. Agamennone beschrieben. Der sich in den auf 390°C aufgeheizten Bündeln von dünnen Kupferrohren auf der Innenoberfläche bildende Kupferoxyd-Überzug wirkt als Katalysator. Die durch die engen Kupferrohre erreichte schnelle Abführung der Reaktionswärme erlaubt hohe spezifische Ausbeuten. Man arbeitet ohne inerten Gasträger bei 4 atm. Das Propylen/Sauerstoff-Verhältnis liegt zwischen 4:1 und 5:1. In einer halbtechnischen Versuchsanlage mit Rückführung des nicht umgesetzten Gases und Thermostatisierung durch siedendes Dowtherm erhält man bei 0,5 sec Kontaktzeit eine spezifische Ausbeute von 700 g/h/l Reaktorinhalt und eine Gesamt-Aldehyd-Ausbeute von 78 %, bezogen auf Propylen (91 % Acrolein, 4 % Propionaldehyd, 3 % Acetaldehyd, 2 % Formaldehyd). Die Anlage eignet sich auch für die Synthese von Methacrolein aus Isobutylen und Sauerstoff. (Chim. e Ind. [Milano] 43, 875 [1961]). — D'A. (Rd 897)

Eine neue Synthese von α,ω -Dinitroalkanen geben H. Feuer und R. S. Anderson an. Sie beruht auf einer neuen Ringöffnungsreaktion von Mono-K-dinitrocyclanonen (I) zu α,ω -Dinitroalkanen:



Cyclische C_5-C_7 -Ketone werden alkalisch nitriert, die gebildeten Di-K- α,α' -dinitrocyclanone mit Eisessig in I übergeführt und letztere hydrolytisch zu den Dinitroalkanen gespalten. Beispiele: 1,4-Dinitrobutan, $\text{Fp } 33-34^\circ\text{C}$, Ausb. 72 %; 1,6-Dinitrohexan, $\text{Fp } 37^\circ\text{C}$, Ausb. 75 %. Auch substituierte α,ω -Dinitroalkane lassen sich so darstellen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2960 [1961]). — Ma. (Rd 865)

Die Bestimmung von Histamin in Gewebe ist nach L. T. Kremzner und J. B. Wilson möglich, indem der entproteinisierte Gewebeextrakt mit 0,5 n NaOH und 0,01 m Phosphatpuffer versetzt, durch einen Anionenaustauscher (Dowex-IX8, Bio Rad-IX8 oder IRA-410) in Acetat-Hydroxyd-Form gegeben und mit 0,05 bis 0,01 m Phosphatpuffer gewaschen wird. Das mit 0,5 n NaOH und 1-proz. o-Phtalaldehyd-Lösung versetzte Eluat wurde nach 3 bis 4 min mit 2,5 m H_3PO_4 versetzt und die Fluoreszenz bei 445 $\text{m}\mu$ mit Anregung bei 345 $\text{m}\mu$ gemessen. Die Fluoreszenzintensität ist im Bereich von 0,003 bis 0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ der Histamin-Konzentration proportional. (Biochim. biophysica Acta 50, 364 [1961]). — De. (Rd 891)

Kovalenzbindung zwischen Reaktivfarbstoffen und Cellulose bewiesen O. A. Stamm, H. Zollinger, H. Zähner und E. Gäumann. Remazolbrillantblau R, ein Reaktivfarbstoff vom Typ $\text{Fbst.-SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$, wurde bei 50°C in Gegenwart von Na_2SO_4 und Na_3PO_4 auf Cellulosepulver fixiert, das gefärbte Produkt mit *Cellulomonas uda* abgebaut und im Kulturfiltrat papierchromatographisch ein farbiges, lösliches Abbauprodukt identifiziert, dessen saure Hydrolyse Glucose lieferte. Die Reaktion von Procionbrillantblau mit Glucose führte zu Reaktionsprodukten, deren saure Hydrolyse wiederum Glucose gab. (Helv. chim. Acta 44, 1123 [1961]). — Ma. (Rd 866)

Zur Synthese von Ketonen aus Olefinen hydroborieren H. C. Brown und C. P. Garg das Olefin z. B. mit $\text{LiBH}_4/\text{BF}_3$ in Diäthyläther. Man gibt einen geringen Überschuß an wäßriger Chromsäure zu, läßt 2 h unter Rückfluß sieden und trennt das Keton aus der Ätherlösung ab. Die Ausbeuten sind gut, z. B. 2-Methyl-cyclohexanon aus 1-Methyl-cyclohexen: 87 %; Isopinocamphon aus α -Pinen: 72 %. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2951 [1961]). — Ko. (Rd 878)

Zur Spurenanalyse von Zuckergemischen ist die Dünnschicht-Chromatographie nach E. Stahl und U. Kallenbach auf Kieselgur-G-Schichten geeignet. Ein Gemisch von 65 Vol.-Teilen Essigsäure-äthylester und 35 Vol.-Teilen i-Propanol (65-proz.) ermöglicht die Trennung von Zuckern im Laufe von 25–30 Minuten. Die Sichtbarmachung der Flecke gelingt mit Anisaldehyd-Schwefelsäure; beim Erhitzen der besprühten Chromatogramme treten deutliche Farbdifferenzen auf, die neben den R_f -Werten zur Identifizierung herangezogen werden können. Es wurden Lactose, Saccharose, Glucose, Fructose, D(+)-Xylose, D(-)-Ribose, L(+)-Rhamnose, D(+)-Digitoxose, L(+)-Arabinose, D(+)-Mannose, D(+)-Galactose, Maltose und L(-)-Sorbose getrennt. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei 0,05 μg , der optimale Bereich bei 0,5 μg Auftragsmenge je Zucker, d. h., daß dieses Verfahren um zwei Zehnerpotenzen empfindlicher ist als die bisherigen chromatographischen Bestimmungsmethoden. (J. Chromatogr. 5, 351 [1961]). — De. (Rd 821)

Literatur

Kinetics and Mechanism – A Study of Homogeneous Chemical Reactions, von A. A. Frost und R. G. Pearson. John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1961. 2. Aufl., IX, 405 S., geb. \$ 11.—.

In ihrem Vorwort zur ersten Auflage bezeichnen die Autoren das Buch als „textbook for courses at the graduate level and as a reference book for those interested in the study of the mechanisms of chemical reactions“. Schauen wir uns in der deutschsprachigen Fachliteratur um, so werden wir vergeblich nach einem solchen „textbook“ suchen. Es ist daher weniger das Erscheinen einer neuen Auflage, als vielmehr die Existenz des Buches an sich, die Gegenstand dieser Besprechung sein soll.

Bereits der Titel charakterisiert in treffender Weise das Anliegen des Buches: Er führt den Leser direkt an die Problemstellung der chemischen Kinetik heran, nämlich an die zweifache Frage: „Wie“ und „wie schnell“ verläuft die Reaktion? Ein gutes Lehrbuch ist immer durch die sorgfältige Auswahl des Stoffes gekennzeichnet. Nach einer Einführung in die phänomenologische Behandlung von reaktionskinetischen Erscheinungen wird zunächst ein Einblick in die Theorie der Geschwindigkeitskonstanten gegeben, wobei neben der Molekularstoffstheorie auch die Theorie des Übergangszustandes eingehender behandelt wird. Aus didaktischen Gründen sind die einfachen Fälle herausgestellt, diese aber auch konsequent – und ohne die in vielen Lehrbüchern üblichen (manchmal aber fragwürdigen) Plausibilitätsbetrachtungen – behandelt (vgl. z. B. Integration des Stoßansatzes). Dafür müssen natürlich gewisse Einschränkungen hinsichtlich der Behandlung spezifischer Probleme in Kauf genommen werden. Der Reaktionskinetiker wird daher bei der Behandlung der Gasreaktionen doch gelegentlich Slaters „Theory of unimolecular Reactions“ zu Rate

ziehen müssen. Entsprechende weiterführende Literatur ist aber inreichlichem Maße zitiert. Bei der Behandlung der Lösungsreaktionen stehen halbempirische Methoden im Vordergrund. Diese werden aber kritisch beleuchtet und mit einer Fülle von Versuchsmaterial verglichen.

Der Chemiker wird besonders die sehr ausführliche Behandlung einzelner, ausgewählter Reaktionsmechanismen begrüßen, denn erst dadurch wird die Methodik der reaktionskinetischen Analyse klar herausgestellt. Durch Hereinnahme neuester Maßgeblichkeiten – z. B. ist der Behandlung schneller Reaktionen in der Neuauflage ein ganzes Kapitel gewidmet – vermittelt das Buch auch einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens.

Das Buch ist als Einführung in das Gebiet der Reaktionskinetik sehr zu empfehlen. Es wäre wünschenswert, wenn unseren Studenten ein entsprechendes Lehrbuch auch in der deutschsprachigen Literatur zur Verfügung stände¹⁾. M. Eigen [NB 787]

X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, von R. W. M. D'Eye und E. Wai. Butterworths Scientific Publications, London 1960. 1. Aufl., VIII, 222 S., zahlr. Abb., geb. 45 s.

Die Verfasser gehen davon aus, daß die Auswertung von Pulverdiagrammen zu den elementaren Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie gehört. Sie wollen daher mit dem Buch Chemikern ohne Erfahrung in der Kristallographie eine Möglichkeit zur Einarbeitung bieten. Dementsprechend sind die theoretischen und allgemeinen kristallographischen Kapitel äußerst knapp gefaßt. Das Buch erhält so eine Mittelstellung zwischen einer Formelsammlung

¹⁾ Erscheint in deutscher Übersetzung demnächst im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.