

hängigkeit von der Konzentration berechnet und eine komplexe Beständigkeit konstante für das Okta-Ion ermittelt. – In sog. Paramolybdat-Lösungen ($pH \approx 8$; $H^+/\text{MoO}_4^{2-} = 1,143$) ist das Vorliegen eines Heptamolybdat-Anions, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sehr wahrscheinlich. Die Existenz von Hydrogen-Para-Molybdatanionen lässt sich indirekt nachweisen. Aggregationsstufen mit einem Kondensationsgrad unter 6 sind mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen. Die Gleichgewichtseinstellung in Polymolybdat-Lösungen erfolgt momentan.

2. für Isopolywolframat-Lösungen: Im Gegensatz zu früheren Angaben anderer Autoren haben Isopolywolframat anionen nicht den Kondensationsgrad 6, sondern 12. Lösungen, in denen Gleichgewicht herrscht, enthalten bei einem Protonierungsgrad $\ll 1,5 H^+/WO_4^{2-}$ und $pH > 5$ nebeneinander das sog. Parawolframat anion, $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und das sog. Metawolframat anion, $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Lösungen mit $pH < 5$ enthalten als Poly-Anion nur noch das Metawolframat. Für beide Polyanionen wurden näherungsweise Beständigkeit konstanten ermittelt.

Der langwierige Alterungsprozeß in frisch bereiteten Lösungen besteht in der nur langsam erfolgenden Bildung von Metawolframat und der damit verbundenen Konzentrationsabnahme bereits vorhandener Protonierungsprodukte. Auch in Lösungen mit $pH > 5$ entsteht auf Kosten des primär gebildeten Para-Ions – und entgegen Literaturangaben – das Metawolframat.

[VB 571]

Neuere Untersuchungen über Oxometallate und Doppeloxide

R. Scholder, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Hannover, am 1. Februar 1962

Den Verbindungen vom Typus der sog. β -Tonerde wurde bisher die Formel $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11 \text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ ($\text{Me(I)} = \text{Alkali}$, $\text{Me(III)} = \text{Al, Ga, Fe}$) zugeschrieben. Röntgenographisch und chemisch (Einwirkung von Säuren auf $\text{Me}_2\text{O} \cdot n \text{Me}_2\text{O}_3$, Verdampfung von K_2O aus $\text{K}_2\text{O} \cdot 2,5 \text{Fe}_2\text{O}_3$ bei $1000 - 1100^\circ\text{C}$) konnte für die β -Tonerde-Phase die Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{O} \cdot 6 \text{Me}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden. $\text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ lässt sich aus einer KF-Schmelze und Fe_2O_3 grobkrystallin rein darstellen. Eine Phase $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11 \text{Me}_2\text{O}_3$ wurde bei keinem der untersuchten Oxydsysteme beobachtet [1].

[1] Vgl. R. Scholder u. M. Mansmann, Z. Naturforsch. 15b, 681 (1960).

RUNDSCHAU

Wasserstoffperoxyd/Bor trifluorid-ätherat, ein neues oxydierendes Agens, eignet sich nach J. D. McClure und P. H. Williams gut zur Überführung von einfachen aliphatischen Ketonen in Ester. Eine Lösung von 90 % Wasserstoffperoxyd in Bor trifluorid-ätherat bildet bei Zimmertemperatur in schneller Reaktion aus Ketonen Ester (neben Alkoholen, die in geringen Mengen durch Hydrolyse der Ester entstehen). Bei 2-Octanon, Methyl-isobutylketon, Diäthylketon und 2-Hexanon wurden 73 bis 77 % Ausbeuten erreicht. Oxydation von m-Xylol mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Trifluoressigsäure}$ in Methylchlorid führt zur 2,6-Dimethyl-3-hydroxy-benzochinon, orangefarbene Kristalle, $F_p 102 - 103^\circ\text{C}$, das auch durch Oxydation von m-Xylol mit dem Reagens erhalten wird. Als Nebenprodukte entstehen 2,4-Dimethylphenol und 2,6-Dimethylphenol. Oxydation von Toluol gibt Kresol und polymere Produkte. / J. org. Chemistry 27, 24 (1952) / De. [Rd 87]

Einige silicium-bororganische und silicium-phosphororganische Verbindungen, bei denen Vinylgruppen direkt an ein Siliciumatom gebunden sind, beschreiben A. P. Kreschkow, D. A. Karatjew und W. Fjurst. Sie ließen Vinyl-triäthoxy-

Erdalkalirhenate (VI) der Typen Me_3ReO_6 , Me_2ReO_5 und $\text{Me}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ können durch Synproportionierung aus Rhenaten-(VII) [2], Rhenium-Metall und Erdalkalioxyd erhalten werden, ebenso die Li-Verbindungen Li_6ReO_6 und Li_4ReO_5 . Das Pulverdiagramm von $\text{Me}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ ist den Diagrammen der tertiären Erdalkaliphosphate sehr ähnlich; dies legt eine Formulierung als $\text{Me}_3(\text{ReO}_4)_2$ mit Sauerstoff-Überschuß gegenüber $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ nahe. Re(V) als Oxorhenat wurde erstmalig in den im Perowskit-Typ mit Überstruktur kristallisierten Verbindungen $\text{BaRe}_{0,5}^{\text{V}}\text{La}_{0,5}^{\text{III}}\text{O}_3$ und $\text{BaRe}_{0,5}^{\text{V}}\text{In}_{0,5}^{\text{III}}\text{O}_3$ beobachtet. Entsprechende Verbindungen mit Re(VI) und Me(II) wurden von Ward [3] und nach anderer Methode von uns etwa gleichzeitig erhalten. Das durch Synproportionierung leicht erhältliche Rhenat(V) Li_3ReO_4 hat nicht wie das entsprechende Osmat(V) Li_3OsO_4 Steinsalz-Struktur, sondern die von Lang beschriebene Struktur des Verbindungstyps A_2IBIVO_3 . Li_3ReO_4 kann daher strukturell als $\text{Li}_2(\text{Re}_{0,75}^{\text{V}}\text{Li}_{0,25})\text{O}_3$ aufgefaßt werden.

Bei Versuchen zur thermischen Darstellung von Rhenaten-(IV) trat stets Disproportionierung des ReO_2 ein; lediglich in einem Gleichgewicht liegt Na_2ReO_3 bei erhöhter Temperatur neben Na-Rhenat(VII) und metallischem Re vor. LiReO_2 mit 3-wertigem Re besitzt wie die entsprechenden Verbindungen von Mo(III) und W(III) NaCl-Struktur.

Das von W. Klemm [4] dargestellte Kaliumferrat(V) entsteht auch neben KFeO_2 bei der thermischen Zersetzung von K_2FeO_4 . Bei längerer Reaktionszeit und erhöhter Temperatur entsteht infolge Verdampfung von K_2O schließlich reines KFeO_2 . Für die Reindarstellung von K_3FeO_4 aus Fe_2O_3 und KO_x in O_2 sind $750 - 780^\circ\text{C}$ am günstigsten, wenn gleichzeitig die Reaktionszeit möglichst kurz gewählt wird; so dargestelltes K_3FeO_4 liefert bei der Disproportionierung in Lauge 65,6–66,1 % des gesamten Fe als Fe(VI) (ber. 66,67 %). K_3FeO_4 zerfällt bei $400 - 500^\circ\text{C}$ allmählich in KFeO_2 und Kaliumperoxyd. Nach ersten Versuchen löst sich K_3FeO_4 in kalter konz. Natronlauge offenbar ohne Disproportionierung als Ferrat(V); die Lösung ergab innerhalb der Fehlergrenze $\text{Fe}: \text{Okt.} = 1:1,50$; ein Rückstand von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ wurde bei der Filtration nicht beobachtet.

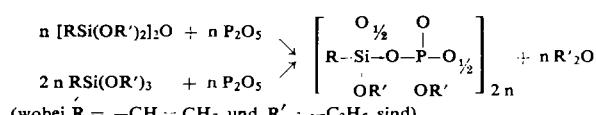
[VB 568]

[2] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).

[3] R. Ward et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 1088, 2816 (1961).

[4] K. Wahl, W. Klemm u. G. Wehrmeyer, Z. anorg. allg. Chem. 285, 322 (1956).

silan, Divinyl-tetraäthoxy-disiloxan und Methyl-vinyl-diaceoxysilan mit Borsäure und Phosphorsäure bzw. P_2O_5 reagieren.



Es wurde mit besonderen Reaktionskatalysatoren und bei relativ hohen Drucken gearbeitet. Die Struktur der Reaktionsprodukte wurden durch IR-Spektren gesichert. Die Verbindungen sollen als Zusätze bei plastischen Massen die Wärme- und Ölbeständigkeit verbessern sowie Eigenschaften von Zementmörtel (Preßfestigkeit, Frost- und Wasserbeständigkeit) günstig beeinflussen. / J. priklad. Chim. (russ.) (J. angew. Chem.) 34, 2711 (1961) / Bk. [Rd 75]

Polymere des α -Vinylnaphthalins und Mischpolymere mit Styrol lassen sich bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsauschluß in Tetrahydrofuran mit Alkalien metallisieren,

wobei tiefgrüne Produkte entstehen, denen Polycarbanionen zugrundeliegen. Die Zahl der metallisierten Kerne ist acidimetrisch nach Fällen des Polymeren mit Wasser sowie durch Bestimmung der sauren Gruppen nach Reaktion mit CO_2 , wobei jeder Kern in den Rest der Dihydronaphthalindicarbonsäure übergeht, bestimbar. / C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 254, 1067 (1962) / -Ma.

[Rd 96]

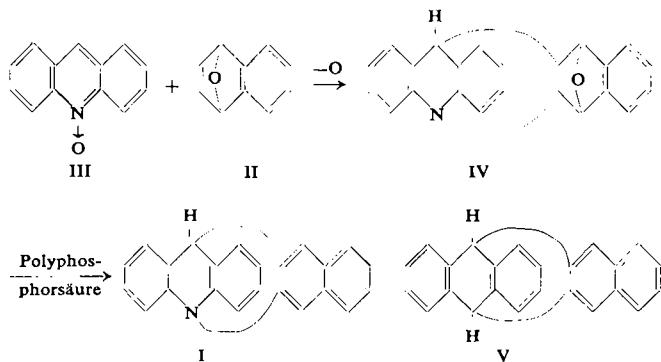
Die Reaktionen von Äthylenid untersuchte H. M. Frey. Die Ergebnisse der Photolyse von Diazoäthan bei 4358 Å und verschiedenen Drucken lassen sich durch folgenden Reaktionsmechanismus deuten:

1. $\text{CH}_3\text{CHN}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CH} + \text{N}_2$,
2. $\text{CH}_3\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^*$,
3. $\text{C}_2\text{H}_4^* + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M}$,
4. $\text{C}_2\text{H}_4^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$,
5. $\text{CH}_3\text{CH} + \text{CH}_3\text{CHN}_2 \rightarrow \text{trans-CH}_3\text{CH=CHCH}_3^* + \text{N}_2$
6. $\text{trans-CH}_3\text{CH=CHCH}_3^* \rightarrow \text{cis-CH}_3\text{CH=CHCH}_3^*$,
7. $\text{cis-CH}_3\text{CH=CHCH}_3^* + \text{M} \rightarrow \text{cis-CH}_3\text{CH=CHCH}_3 + \text{M}$.

Die Äthylen-Ausbeute steigt, die Buten-Ausbeute fällt mit abnehmendem Druck. Die Acetylen-Ausbeute wächst mit fallendem Druck. Das Verhältnis von trans/cis-Buten-(2) nimmt mit dem Druck zu. Photolyse in Gegenwart eines großen Propylen-Überschusses liefert etwas cis- und trans-1,2-Dimethylcyclopropan. Äthylenid schiebt sich im Unterschied zu Methylen nicht in die C—H-Bindung ein. / Chem. and Ind. 1962, 218 / -Ma.

[Rd 81]

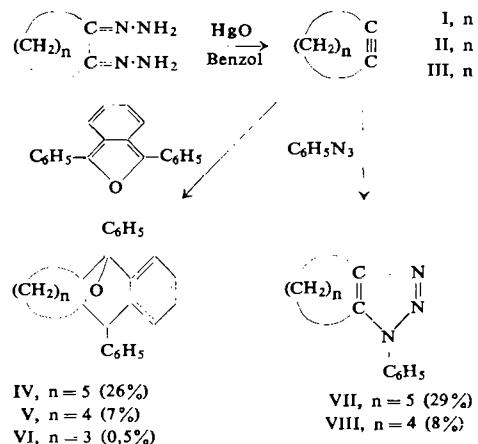
Benzo-azatriptycen (I) synthetisierten G. Wittig und G. Steinhoff, indem sie Dihydronaphthalin-endoxyd (II) mit Acridin-N-oxyd (III) umsetzen und das Primärradukt IV mit Polyphosphorsäure dehydratisierten.



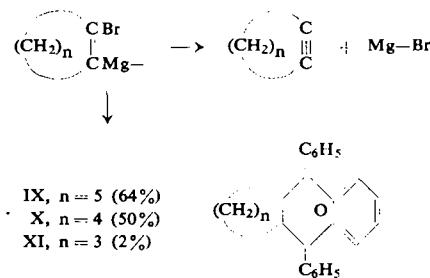
Das UV-Spektrum des Benzo-azatriptycens stimmt mit dem des Benzotriptycens (V) überein; seine Basizität ist größer als die des Triphenyl-amins. / Chem. Ber. 95, 203 (1962) / -Sk.

[Rd 93]

Cycloheptin (I), Cyclohexin (II) und Cyclopentin (III) bilden sich nach G. Wittig und A. Krebs, wenn man die Bishydrazone der entsprechenden Cycloalkan-dione mit Quecksilberoxyd



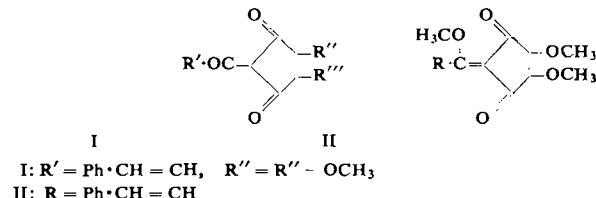
oxydiert. Die Cycloalkine lassen sich zwar nicht in Substanz isolieren, sie können aber mit 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran bzw. Phenylazid zu den Addukten IV, V und VI bzw. VII und VIII abgesangen werden. Nach G. Wittig und R. Pohlke sind sie auch aus entspr. magnesium-organischen Verbindungen durch Metallhalogenid-Abspaltung erhältlich. 1,2-Dibromcycloalkene liefern mit Magnesium (in Tetrahydrofuran) in



Gegenwart von 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran Addukte IX, X und XI bzw. deren Folgeprodukte. / Chem. Ber. 94, 3260, 3276 (1962) / -Sk.

[Rd 79]

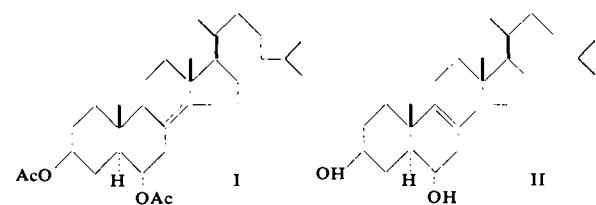
Die Konstitution von Linderon und Methyl-linderon klärten A. K. Kiang, H. H. Lee und K. Y. Sim auf. Die Verbindungen wurden aus der Wurzel von *Lindera pipericarpa* (Lorbeerbaumgewächs) isoliert und durch Abbau als I und II erkannt. Linderon (I), $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$, Fp 92–93 °C, orange, enthält ein aktives H-Atom, 2 Methoxygruppen und bildet ein Cu-Chelat. Methyl-linderon (II), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, Fp 83–85 °C, gelb, enthält 3 Methoxygruppen, geht durch milde Hydrolyse in I



über und ist aus diesem durch Methylierung mit Dimethylsulfat wieder zu erhalten. Alkalische Hydrolyse von I liefert Benzaldehyd, Zimtsäure und Oxalsäure, Oxydation von Desmethyl-linderon (erhalten aus I und II mit HBr in Eisessig) mit Na-Metaperjodat Benzaldehyd, Benzylidenacetone und Zimtsäure, woraus die β,β -Triketon-Struktur folgt. Dihydro-II gibt bei der Ozonolyse β -Phenylpropionsäuremethylester. / Proc. chem. Soc. 1961, 455 / -Ma.

[Rd 59]

Die Konstitution des Kakteensterins Peniocerol klärten C. Djerassi, R. D. H. Murray und R. Villotti auf. Peniocerol, Fp 168–171 °C, $[\alpha]_D + 59^\circ$ (CHCl_3), ist auf Grund des UV- und des kernmagnetischen Resonanzspektrums, der Überführung



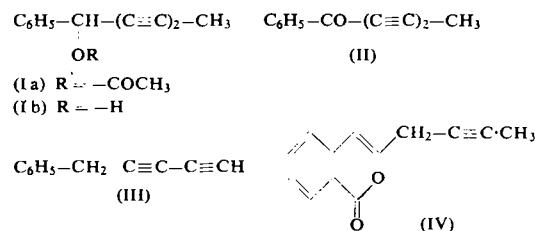
in Cholestan-8(14)-en und des $\Delta^{8(14)}$ -Diacetats I in Cholestan-3 β -acetat Cholestan-8-en-3 β ,6 α -diol (II). Es ist der 2. Fall der Isolierung eines Cholestan-Derivats aus einer höheren Pflanze. / Proc. chem. Soc. 1961, 450 / -Ma.

[Rd 60]

Den Gehalt des Coniferen-Lignins an Diphenyl-Verknüpfungen zwischen den C_6 -C₃-Bausteinen schätzt J. C. Pew auf rund 25 % auf Grund von Vergleichen der UV-Spektren von Ligninpräparaten mit denen von einigen Modellsubstanzen. Die Ligninpräparate wurden aus Holz mit cellulose-zerstörenden Enzymen freigelegt. Eins davon wurde zur Reduktion der

langwellig absorbierenden Carbonylgruppen mit NaBH_4 behandelt. Beide Präparate zeigten stärkere Absorption (d. h. ein weniger ausgeprägtes Minimum) bei 250–270 μm als die Modelle 4-Propyl-guajacol und Dihydro-dehydro-diisoeugenol. Modelle mit Diphenylbindungen wie Bis-(dehydro-di-hydro-isoeugenol), Bis-(dihydro-dehydro-diisoeugenol) und Bis-(dehydro-pinoresinol), die aus den entspr. Phenolen durch Dehydrierung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Peroxydase}$ und Dimerisierung in α -Stellung zur Phenolgruppe entstanden waren, haben ligninähnlichere Spektren. / Nature (London) 193, 250 (1962) / Ha. [Rd 61]

Drei neue Polyine aus Pflanzen. F. Bohlmann und K. M. Kleine isolierten aus Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens L.* und *Artemisia Dracunculus L.* drei neue Polyine. Als Hauptpolyin von Chrysanthemum wurde Ia in einer Ausbeute von 0,2% isoliert. Daneben kommen in kleiner Menge Ib und II vor.



Das Polyinketon II ist identisch mit dem aus *Artemisia capillaris* isoliertem Capillol. In dem Wurzelextrakt des Estragons, *Artemisia Dracunculus L.*, sind die Verbindungen III und IV enthalten. III ist die erste Verbindung mit einem freien Acetylenwasserstoff, die in höheren Pflanzen gefunden wurde. / Chem. Ber. 95, 39 (1962) / -Re. [Rd 72]

Mausern und völlige Entwicklung eines neuen Haarkleides beobachteten H. Selye, G. Gentile und P. Prioreschi bei Ratten nach künstlicher, örtlicher Calciphylaxis. Diese wurde durch Sensibilisierung mit Dihydrotachysterin (I), und nachfolgende Reizung mit Eiweiß oder Ferridextran (II) herbeigeführt. Während I allein keine Hautschäden erzeugt und II allein

ein in zwei Tagen abheilendes Ödem herbeiführt, geben I plus II eine massive Hautverkalkung, welche zum Verlust von Haut- (resp. Fell-)bezirken (Mausern) führt. In der 4. Woche der Mauser verlieren die Tiere die alte, verkalkte, noch Haare tragende Haut und kriechen aus dieser in einem neuen Fell, welches nicht die Schäden (Narben usw.) der alten Haut besitzt, hervor. / Science (Washington) 134, 1876 (1961) / -De. [Rd 62]

Die Isolierung und Reinigung der Penicillinase gelang M. K. Mustic. Das Enzym wird aus dem Filtrat einer Kultur von *Bacterium Smegmatis* zusammen mit Benzoesäure ausgefällt. Man reinigt es durch eine Verteilung zwischen n-Butanol und Wasser sowie anschließendes Ausfällen mit 2 n-Phosphorsäure. Das Enzym wird als weißes Pulver erhalten, das in Pufferlösungen vom pH 6,8 bis 7,8 löslich ist. Die Einheitlichkeit des Präparates wurde durch Elektrophorese bewiesen. Das IR-Spektrum deutet auf eine Piperazin-Struktur im Molekül. Mit tert. Ammoniumphosphat liefert das Enzym Mischkristalle. / Experientia (Basel) 18, 17 (1962) / -Re. [Rd 73]

Eine neue enzymologische Methode zur biochemischen Diagnose des Herzinfarkts. W. Stich und A. Tsirimbas untersuchten das Verhalten der muskelspezifischen Creatinphospho-Kinase (CPK), deren Konzentration im Herzmuskel und im Skelettmuskel etwa 10 bis 30-mal höher ist als in anderen Organen, im Serum bei Herzinfarkten, anderen Krankheiten und bei Gesunden. Bei 15 Gesunden ergab sich ein Normalwert von $1,96 \pm 0,17$ CPK-Einheiten/ml Serum. Bei Herzinfarkten findet man schon nach wenigen Stunden eine erhöhte CPK-Aktivität im Serum, deren Maximum nach 18 bis 30 h erreicht wird. Der Grad der Erhöhung liegt zwischen dem 3 bis 20-fachen des Normalwerts. Da diagnostisch bedeutsame CPK-Erhöhungen praktisch nur bei Herzinfarkten und den klinisch leicht abtrennbaren Muskelkrankheiten (progressive Muskeldystrophie Erb, Crush-Syndrom) beobachtet wurden, ermöglicht der CPK-Test – im Gegensatz zu den bisherigen Enzymtesten – die biochemische Differentialdiagnose des Herzinfarkts gegenüber klinisch ähnlichen Krankheitsbildern wie Lungeninfarkt, Galle- und Leberkrankheiten u. a. / Klin. Wschr. 40, 115 (1962) / -A. [Rd 74]

LITERATUR

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, herausgeg. von W. Foerst; Band 2/1: Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1961. 3. Aufl. XI, 1017 S., 806 Abb., Ganzl. DM 160.– (Einzelpreis DM 182.–).

In diesem, etwa 1000 Seiten starken Band werden eine große Anzahl von physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden beschrieben, welche für die Herstellung, Verwendung und Kennzeichnung verschiedenster Stoffe praktisch angewendet werden und ausgearbeitet sind. Die Darstellung ist in rd. 70 Abschnitte unterteilt, wobei in jedem Abschnitt ein bestimmtes Gebiet, z. B. die Papierchromatographie, die Ultrazentrifuge, die Kalorimetrie, die Technik der Erzeugung niedrigster oder höchster Drucke, die Technik der radioaktiven Isotopenindizierung usw. behandelt wird. Bei der großen Zahl von einzelnen Abschnitten wird jedes einzelne Gebiet kurz behandelt. Nur kurz gestreift sind beispielsweise die Methoden zur Erzeugung tiefer Temperaturen sowie die Kryostatierung und Thermostatisierung.

Für die Bearbeitung der einzelnen Gebiete wurden beste Fachleute gewonnen, so daß jeweils eine kompetente Übersicht gegeben wird. Die Darstellung der einzelnen Gebiete, wie z. B. die Flammenphotometrie, umfaßt das Prinzip der Methode, eine Beschreibung der Wirkungsweise der wichtigsten existierenden Apparate und die erreichbare Genauigkeit. Es wird darum meistens auf Grund der hier vorliegenden Angaben eine Entscheidung darüber möglich sein, ob in einem

konkreten Fall die eine oder andere Methode angewendet werden kann.

Bei einzelnen Abschnitten, wie etwa bei der Bestimmung der Molekulargewichte niedrigmolekularer Substanzen wird die Beschreibung für einige Zeit ihre Gültigkeit behalten, während die Vollständigkeit bei anderen Abschnitten, bei welchen sich das Gebiet in rascher Entwicklung befindet, von kürzerer Dauer sein wird. Aber auch hier werden sich die Prinzipien für einige Zeit nicht wesentlich ändern, so daß diese Zusammenstellung deswegen wertvoll ist und empfohlen werden kann, weil sie in einem Bande zusammengefaßt eine sachgemäße Orientierung über die vorhandenen physikalisch-chemischen Methoden und die Grenzen der durch dieselben eröffneten Möglichkeiten gibt. W. Kuhn-Basel [NB 832]

Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Band II, von H. J. Emeléus und A. G. Sharpe. Academic Press, Inc., New York 1960. 1. Aufl., VIII, 392 S., zahlr. Abb., geb. § 12.–.

Mit dem vorliegenden 2. Band setzen die bekannten englischen Herausgeber ihre Reihe von zusammenfassenden Artikeln über Probleme der anorganischen Chemie und Radiochemie fort. Es werden behandelt:

1. J. D. Dunitz und L. E. Orgel: „Stereochemistry of Ionic Solids“.
2. J. Eisch und H. Gilman: „Organometallic Compounds“.
3. G. H. Cady: „Fluorine-Containing Com-