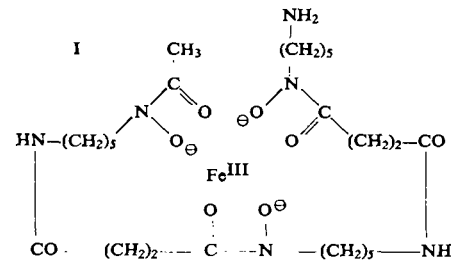


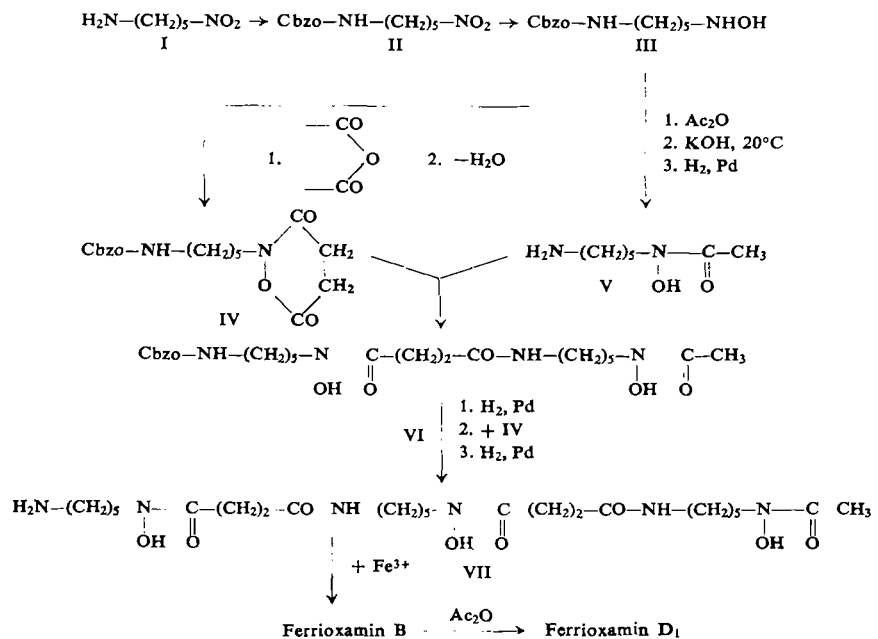
Radioaktive Seltene Erd-Kationen und Plutonium lassen sich mit Aminopolyessigsäuren (z. B. EDTA) leicht aus dem Körper entfernen. Die höchste Wirksamkeit unter diesen Verbindungen weisen die Diäthylentriamin-pentaessigsäure und Triäthyltetramin-hexaessigsäure auf. Auch Blei läßt sich mit solchen Aminopolyessigsäuren entfernen. Bessere Extraktionen von Pb und auch von Quecksilber erreicht man aber mit Komplexbildnern, welche die Mercaptogruppe enthalten, wovon sich Mercaptoäthylimino-diessigsäure und Cystamin-diessigsäure als besonders wirksam erwiesen. Schwierig ist die Entfernung von Radio-Strontium aus dem Körper, da es keine Komplexbildner gibt, die Sr^{2+} stärker binden als das körperrnotwendige Ca^{2+} . Auch die Dekorporation von Metallen, die inerte Komplexe bilden, ist schwierig. So kann man ^{106}Ru nur bei sofortiger Behandlung ausscheiden.

Die lipoidlöslichen Ester und Lactone von Aminopolyessigsäuren erwiesen sich in einigen Fällen den freien Säuren oder ihren Salzen überlegen.

B ist beständig im pH -Gebiet von 3 bis etwa 10. Die saure Hydrolyse führt zu 1 Mol Essigsäure, 2 Mol Bernsteinsäure und 3 Mol 5-Aminopentylhydroxylamin. Da das Molekül nur eine basische Gruppe besitzt, muß es kettenförmig sein. Um das Eisen oktaedrisch zu koordinieren, müssen große Abstände zwischen den Hydroxamsäuregruppen vorkommen, was nur bei Formel I möglich ist.



Die Synthese gelang wie folgt:



Biologisch wirksame Eisen(III)-trihydroxamat-Komplexe aus Mikroorganismen

W. Keller-Schierlein, Zürich

Mit Ionentauschern gelingt es, aus den Stoffwechselprodukten von Actinomyceten einen biologisch wirksamen Eisen(III)-trihydroxamat-Komplex zu isolieren. Das Ferrioxamin

Das synthetische Ferrioxamin B zeigte genau die gleichen Eigenschaften wie das natürliche.

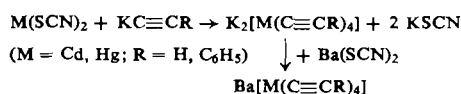
Neben dem Ferrioxamin B wurden weitere nur wenig abweichende Begleitstoffe gefunden und teilweise synthetisiert. Die Ferrioxamine spielen beim Eisentransport im Körper eine wichtige Rolle. [VB 572]

Neuere Ergebnisse aus der Chemie komplexer Acetylide

R. Nast, Hamburg

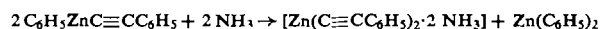
Chemische Gesellschaft zu Heidelberg, am 20. Februar 1962

Nach einem Überblick über die komplexen Acetylide von 3d-Metallen wurden Darstellung und Eigenschaften von Tetraalkinyl-Komplexen des Cd(II) und Hg(II) beschrieben. Diese lassen sich in flüss. NH_3 als farblose, kristalline Bariumsalze gemäß

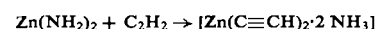


rein fällen. – Durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von Zinkdiphenyl mit Phenylacetylen im Molverhältnis 1:1 bzw.

1:2 können eine bzw. zwei Phenylgruppen des Zinkdiphenyls protolytisch abgespalten werden, unter Bildung der kristallinen hydrolysenempfindlichen Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Zn}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$. Letztere ist in flüss. NH_3 als Nicht-elektrolyt $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ löslich. Das Phenylzinkphenylacetylid neigt im festen wie im gelösten Zustande zur Dismutation, wobei in flüss. NH_3 beispielsweise gemäß



Zink-bis(phenylacetylid) und Zinkdiphenyl entstehen. Letzteres wird erst beim Abdampfen des NH_3 zu reaktionsfähigem Zinkamid ammonolysiert, das mit gasförmigem Acetylen nach

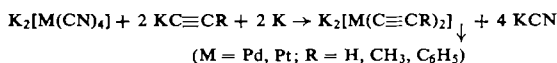


zu $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ umgesetzt werden kann. – Durch Reaktion von Acetyliden des Ag(I) und Au(I) in flüss. NH_3 gemäß

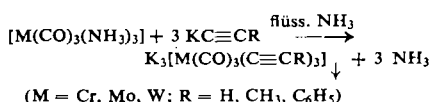


konnten schließlich einige Dialkynyl-argentate(I) bzw. -aurate (I) isoliert werden.

Durch Umsetzung von Alkali-acetylenen in flüss. NH_3 mit $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ bzw. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ lassen sich komplexe Acetylide des Typs $\text{cis-Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ bzw. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ rein darstellen, die diamagnetisch sind und zweifellos plan gebaute Anionen enthalten. Durch Reduktion acetylidhaltiger Lösungen der Tetracyano-Komplexe von Pd(II) und Pt(II) in flüss. NH_3 mittels Kalium werden gemäß



diamagnetische gelbe kristalline Dialkynyl-Komplexe von Pd(0) und Pt(0) gefällt, die nicht explosiv, jedoch pyrophor sind. Die besondere Fähigkeit von Alkynyl-Liganden zur Stabilisierung niedriger Oxydationsstufen des zentralen Metallatoms wird ferner durch die Umsetzung



unterstrichen, die zur Reindarstellung der diamagnetischen Kaliumtricarbyl-trialkynylmetallate(0) von Cr, Mo und W führt. [VB 574]

Röntgenstrukturanalysen phenyl-substituierter Acetylen-Verbindungen von Elementen der fünften Hauptgruppe

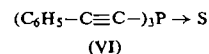
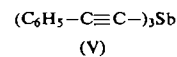
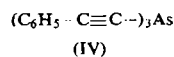
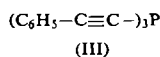
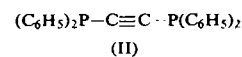
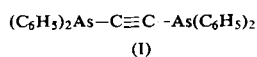
D. Mootz, Braunschweig

Chemisches Kolloquium Braunschweig, am 19. Februar 1962

Es wurde berichtet über den Stand röntgenographischer Kristallstrukturaufklärungen an den Verbindungen.

Das Molekül von I besitzt ein Symmetriezentrum. III, IV und V sind isomorph; die Moleküle weisen dreizählige Ro-

tationssymmetrie, eine pyramidenförmige Gestalt und propellerartige Ringverdrehungen auf. Die Moleküle von VI und evtl. auch von II liegen in allgemeinen Punktlagen und besitzen daher im Kristall nicht notwendig eine bestimmte Eigensymmetrie.



Erste Phasenansätze wurden mit der Schweratommethode z.T. in Verbindung mit *Patterson-Synthesen* gewonnen. Verfeinerungen mit *Fourier-Synthesen* erbrachten für I im wesentlichen eine intramolekulare Anordnung der Atome auf zwei Ebenen, wobei die vier Benzolringe paarweise zwei annähernd planare Teilstrukturen bilden, deren jede die Gruppierung $\text{As}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{As}$ in der Mitte enthält. Die durch diese Anordnung mögliche Mesomerie gibt sich auch in einem gewissen Ausgleich der Bindungslängen zu erkennen.

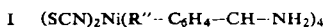
Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei III, IV und V vor. Die Ringe drehen in die Pyramidenmantelflächen hinein, so daß drei planare Teilstrukturen entstehen. Jede Ebene enthält das Heteroatom mit zwei Acetylen-Gruppen und einem Benzolring. Auch die Bindungslängen deuten wieder auf eine durch diese Anordnung erreichte erhöhte Mesomeriefähigkeit des Moleküls.

H. Hartmann und Mitarbeiter schlossen aus der schwachen Basizität dieser Verbindungen auf eine weitgehende Einbeziehung des sog. freien Elektronenpaares am Heteroatom in Resonanzzustände des gesamten Moleküls, was mit den geschilderten röntgenographischen Ergebnissen gut übereinstimmt.

[VB 573]

RUNDSCHAU

Isomere Monoalkylbenzole trennten durch Clathratbildung mit Ni-Komplexen de Raditzky et al. Auch Di- und Tri-alkylbenzole sind leicht trennbar. Die gut zugänglichen Ni-Komplexe besitzen Formel I. Bei Zugabe von gleichen Mengen o-, m-, p-Xylol zu einer Lösung von I in Wasser wurde jeweils



R'

R' = H-(CH_2)_n-; n = 1-6. R'' = H-, CH_3 -, F-, Cl-, Br-, J-.

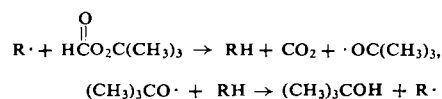
R'' kann in o-, m-, p-Stellung stehen.

eine Komponente selektiv eingeschlossen (mehr als 60%). Der Kohlenwasserstoffgehalt der Clathrate liegt zwischen 10% und 20%. Die Selektivität der Clathratbildung kann durch die Wirkung des induktiven Effektes der Substituenten R' und R'' erklärt werden. Auch sterische Effekte spielen eine Rolle. Die Methode wurde zur Trennung von Petroleumfraktionen angewandt. / Ind. Engng. Chem., Process Design and Development 1, 10 (1962) / -Re. [Rd 91]

Die Übertragung dünn-schicht-chromatographischer Trennungen auf den Säulenmaßstab gelingt durch horizontale Chromatographie im Cellophanschlauch. H. Dahn und H. Fuchs preßten für die Dünnschicht-Chromatographie geeignete, gipsfreie Adsorbentien mit Hilfe eines Stempels in Dialysierschläuche und chromatographierten horizontal unter Verwendung eines speziellen Fließmitteltanks. An 40 bis 45 cm langen Kieselgel- oder Aluminiumoxydsäulen vom Durchmesser 3,6 cm lassen sich etwa 250-300 mg Substanzgemisch

trennen. Die Substanzzonen findet man durch Betrachten im sichtbaren oder UV-Licht (für das der Cellophanschlauch durchlässig ist), eventuell unter Zumischung von Leuchtstoffen zur Säulenfüllung. Bei Verwendung wenig flüchtiger Fließmittel können R_F -Werte von der Schicht unmittelbar auf die Säule übertragen werden. Die substanzhaltigen Zonen erhält man einfach durch Zerschneiden des Chromatogramms. / Helv. chim. Acta 45, 261 (1962) / -Ra. [Rd 92]

Tert.-Butylperoxyformiat, ein sehr beständiges Peroxyd, synthetisierte R. E. Pincock. Die Verbindung, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, K_{p24} 41°C, n_D^{25} 1,3973, wird durch Reaktion von tert.-Butylhydroperoxyd mit Formylfluorid in Äther bei 0°C rein erhalten. Sie zersetzt sich in Chlorbenzol nach einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 70 min bei 140,8°C, wobei als Spaltprodukte 45% CO_2 , 33% Ameisensäure und durch Addition von Formyloxy-Radikalen an das Lösungsmittel gebildete Verbindungen auftreten. In Cumol verläuft die Zersetzung dreifach rascher mit verstärkter CO_2 -Bildung (86%). Diese erhöhte Zersetzung beruht anscheinend auf der Einwirkung vom Lösungsmittel abgeleiteter Radikale auf den Aldehydwasserstoff des tert.-Butylperoxyformiates:



/ J. Amer. chem. Soc. 84, 312 (1962) / -Ma.

[Rd 85]