

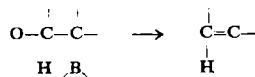
Polarisations-Folien aus gestreckten und mit Jod angefärbten Polyvinylalkohol-Folien lassen sich, wie *A. S. Makas* mitteilt, nach Behandlung mit einer KJ- und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -haltigen wäßrigen Borsäure-Lösung auch zur Polarisation ultravioletten Lichtes verwenden. Diese Lösung entfernt molekulares und wenig assoziiertes Jod aus der Folie, das im wesentlichen die starke Absorption der handelsüblichen Folien im nahen UV bedingt. Die neuen Polarisatoren haben bei  $270 \text{ m}\mu$  eine Durchlässigkeit von etwa 50 % für parallel zu ihrer Streckrichtung polarisiertes und von etwa 1 % für senkrecht dazu polarisiertes Licht. / *J. opt. Soc. Amer.* 52, 43 (1962) / - Hz. [Rd 117]

Die Isotopenanalyse von Plutonium mit Hilfe eines Interferenzspektrometers beschrieb S. Gerstenkorn. Mit Hilfe einer Hohlkathodenlampe wird die Emission der sichtbaren Spektrallinien (verwendet wurde hauptsächlich die Linie bei 6887,8 Å) angeregt. Diese Spektrallinien zeigen eine Isotopenstruktur (Verschiebung zwischen  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  bei 6887,8 Å etwa 0,09 Å). Die Intensität der von den verschiedenen Isotopen verursachten Komponenten der Spektrallinie dient als Maß für deren Konzentration in der Probe. Man kann das Verhältnis  $^{239}\text{Pu} : ^{240}\text{Pu}$  bei einem Gehalt der Probe von 1 %  $^{240}\text{Pu}$  auf 5 % genau bestimmen. Unter Zuhilfenahme der Isotopenstruktur weiterer Spektrallinien lassen sich die Isotope 238 bis 242 von Pu quantitativ bestimmen. / Spectrochim. Acta 18, 353 (1962) / -Hz. [Rd 118]

Die Hauptbestandteile von Gasblasen in Gläsern lassen sich außer durch Massenspektrometrie sehr viel einfacher durch Gaschromatographie bestimmen, wie *F. R. Bryan* und *J. C. Neerman* nachwiesen. Es wurde mit einem gewöhnlichen Gaschromatographen gearbeitet (Tritolyphosphat-Kolonne, Helium als Trägergas, Wärmeleitfähigkeitszelle).  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  werden kurz nacheinander eluiert,  $\text{SO}_2$  folgt wesentlich später. Die Nachweisbarkeitsgrenze liegt bei  $0,01 \mu\text{l}$  für  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  und bei  $0,1 \mu\text{l}$  für  $\text{SO}_2$ . / Analytic. Chem. 34, 278 (1962) / -Ko. [Rd 122]

Die stereospezifische Polymerisation von Isopren mit Calcium-zinkalkyl und Titansalzen untersuchten *W. Marconi, A. Mazzoni, S. Cucinella und M. De Maldè*. Mit dem Komplex  $(\text{CaH}_2)_x[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_y\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  – darstellbar durch Einwirkung von metallischem Ca auf  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  –, als Katalysator entsteht ein Polyisopren mit ca. 70 % 1.4-trans- und 22 % 3.4-Form. Mit kleinen Zusätzen von  $\text{TiCl}_4$  verläuft die Reaktion in Benzol jedoch stereospezifisch. Hierbei hängt die Struktur des Polymeren in weitem Maße vom Verhältnis  $(\text{Ca} + \text{Zn})/\text{Ti}$  ab. Bei einem Verhältnis unterhalb oder gleich 0,5 erhält man hauptsächlich die 1.4-trans-Verbindung, während zwischen 0,6 und 0,9 die 1.4-cis-Struktur überwiegt. Erst bei einem Verhältnis von etwa 2 entsteht hier ein Gemisch aus 1.4-cis-, 1.4-trans- und 3.4-Form. Die Aktivität des katalytischen Systems wird durch das Verhältnis  $\text{Ca}/\text{Zn}$  beeinflusst. Die besten Ergebnisse bezüglich Ausbeute und Stereospezifität erzielt man mit einem Molverhältnis von  $\text{Ca}/\text{Zn}$  zwischen 0,3 und 1,88 und von  $(\text{Ca} + \text{Zn})/\text{Ti}$  zwischen 0,6 und 0,9. / Chim. e l'Ind. 44, 121 (1962) / -Pf. [Rd 129]

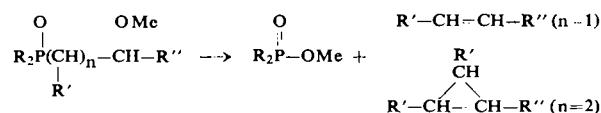
Eine neue Methode zur Darstellung von Olefinen fanden *L. Caglioti, G. Cainelli und A. Selva*. Bor-organische Verbindungen, die in  $\beta$ -Stellung eine oxydische Funktion tragen, werden in der Wärme mit Propionsäure oder Acetanhydrid



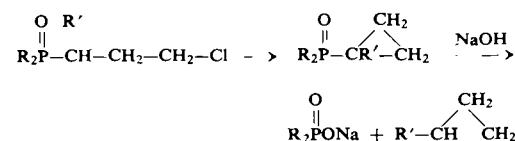
behandelt, wobei das Bor- und das Sauerstoff-Atom unter Bildung einer Doppelbindung eliminiert werden. Die erforderlichen bor-organischen Verbindungen erhält man durch

Hydroborierung der Enoester oder -äther  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigter Ketone in Diäthylenglykol-dimethyläther. Beispielsweise entsteht in Acetanhydrid aus  $\Delta^4$ -3-Ketocholesten mit 60-proz. Ausbeute  $\Delta^3$ -5 $\alpha$ -Cholesten. Die Reaktion gelingt auch, wenn die ungesättigten Ketone in  $\alpha$ -Stellung eine elektronegative Funktion wie z. B. Cl,  $\text{OCH}_3$  usw. und in  $\beta$ -Stellung eine oder zwei Alkylgruppen tragen. / Chim. e l'Ind. 44, 36 (1962) / -Pf. [Rd 135]

Cyclopropan-Derivate aus metallierten Phosphinoxyden und Olefinoxyden erhielten L. Horner, Hellmut Hoffmann und V. G. Toscano. Kalium- und Natriumsalze der  $\beta$ -Hydroxyphosphinoxyde zerfallen in Olefine und phosphinsaure Salze (PO-aktivierte Olefinierung). Ähnlich entstehen aus  $\gamma$ -Hydroxyphosphinoxyden Cyclopropan-Derivate (Ausb. ca. 60 %). Beiden Reaktionen liegt ein gemeinsames Schema zu grunde:

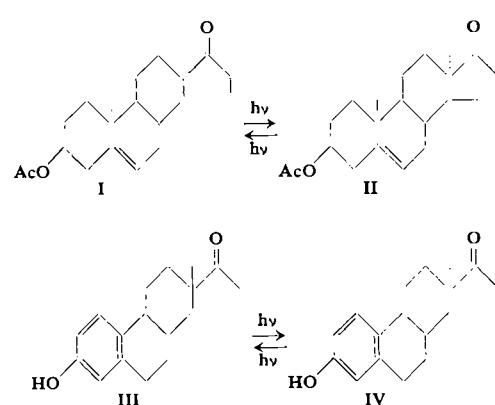


R kann bei der Olefinierung sein:  $C_6H_5$  (Phosphinoxyde); Alk-O(Phosphonester);  $C_6H_5$  und Alk-O (Phosphinester); bei der Cyclopropan-Bildung:  $C_6H_5$ .  $\gamma$ -Hydroxy-phosphinoxyde können durch Kondensation  $\alpha$ -metallierter Phosphinoxyde mit Olefinoxyden erhalten werden (Ausb. 60 -90%). Sie lassen sich in  $\gamma$ -Chlorphosphinoxyde umwandeln (Ausb.



ca. 80 %), aus denen durch Einwirkung von Metallierungs-  
mitteln unter innerer Alkylierung Cyclopropylphosphinoxyde  
gebildet werden. Letztere spalten beim Erhitzen mit NaOH  
in Cyclopropane und phosphinsaures Salz auf. / Chem. Ber.  
95, 536 (1962) / -Hn. [Rd 127]

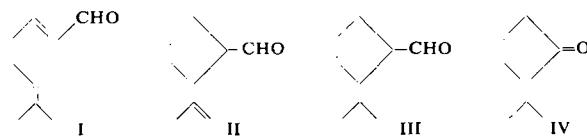
Die Umkehrbarkeit der Photo-Epimerisierung von 17-Oxo-Steroiden am C-13 bewiesen H. Wehrli und K. Schaffner. Die photochemisch aus  $3\beta$ -Acetoxy-17-oxo- $\Delta^5$ -androsten (I) zugängliche isomere  $13\alpha$ -Verbindung (II) ließ sich in Dioxan durch Bestrahlung mit dem vollen Spektrum eines Hg-Hochdruckbrenners (Hanau Q 81, Quarzgefäß) in geringer Ausbeute (in 60 min ca. 7 % bei 90°C; ca. 2 % bei 20°C) in I



zurückverwandeln. Unter gleichen Bedingungen erwies sich auch die Bildung von Lumiöstron (IV) aus Östron (III) als reversibel. In beiden Fällen wurden daneben außer amorphen Zersetzungprodukten nur die unveränderten  $13\alpha$ -

Ketone zurückgewonnen. In früheren Arbeiten von *A. Butenandt* hatte sich das Lumiostron gegenüber Bestrahlung mit der Hg-Linie 313 nm (Absorption der C=O-Gruppe) stabil gezeigt. / *Helv. chim. Acta* 45, 385 (1962) / - Ku. [Rd 131]

Eine unter Cyclisierung verlaufende Photo-Isomerisierung des Citrals (I) fanden *R. C. Cookson, J. Hudec, S. A. Knight* und *B. Whitear*. I (cis-trans-Gemisch) liefert beim Bestrahlen mit Hg-Licht zwei Isomere: „Photocitral A“ und „Photocitral B“. Das in überwiegender Menge entstehende Photocitral A ist nach UV- und IR-Spektrum ein nicht-konjugierter ungesättigter Aldehyd. Sein Dihydro-Derivat ergab bei der Reaktion mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  einen Alkohol, der zum Keton oxydiert wurde. *Baeyer-Villiger-Oxydation*, nachfolgende Hydrolyse

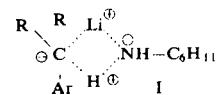


und Chromsäure-Oxydation lieferten das bekannte trans-2-Isopropyl-5-methyl-cyclopentanon (IV). Das IR-Spektrum des 2,4-Dinitrophenylhydrazons einer synthetisch hergestellten Probe III erwies sich als identisch mit dem des 2,4-Dinitrophenylhydrazons aus Dihydro-Photocitral A. Die aus diesen Befunden hervorgehende Struktur II für das Photocitral A wird auch durch dessen NMR-Spektrum gestützt. / *Tetrahedron Letters* 2, 79 (1962) / - Ku. [Rd 126]

Die Stereochemie des Protonenaustauschs in Kohlenwasserstoffen untersuchten *A. Streitwieser jr., D. E. Van Sickle* und *L. Reif*. Gemessen wurde die Racemisierungsgeschwindigkeit (Geschwindigkeitskonstante  $k_{rac}$ ) und die Deuteriumaustausch-Geschwindigkeit ( $k_D$ ) bei der Behandlung von optisch aktivem  $\alpha$ -Deutero-äthylbenzol mit Lithium-cyclohexylamid in Cyclohexylamin bei  $49,9^\circ\text{C}$ . Es ergab sich  $k_{rac} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ,  $k_D = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ . Die Racemisierung kann durch Ersatz von D durch H und durch Ersatz von H durch D zustandekommen, so daß sich ergibt

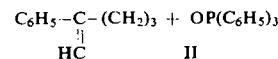
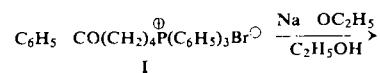
$$(1) \quad k_{rac} = k_D + \lambda k_H$$

Unter Berücksichtigung des Deuterium-Isotopeneffekts wurde  $\lambda$  zu  $0,18 \pm 0,03$  bestimmt, d. h. der H-H-Austausch verläuft zu  $82 \pm 3\%$  unter Konfigurationserhaltung. Zur Deu-



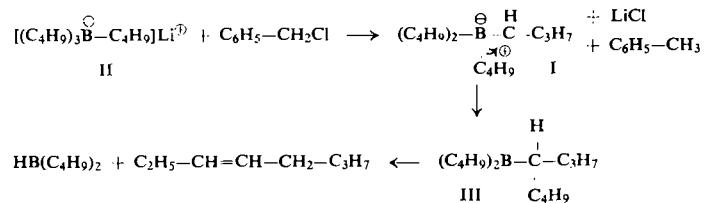
tung dieses Ergebnisses wird ein viergliedriger cyclischer Übergangszustand vom Typ I vorgeschlagen. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 258 (1962) / - Ko. [Rd 123]

Über eine intramolekulare Wittig-Olefinition berichten *T. I. Bieber* und *E. H. Eisman*. Triphenyl-(4-benzoyl-1-butyl)-phosphoniumbromid (I) wird in Äthanol mit Na- oder Li-Äthanolat umgesetzt, wobei in 24 % Ausbeute 1-Phenyl-cyclopenten (II) entsteht. Die Reaktion dürfte auf andere Systeme



übertragbar sein und empfiehlt sich für die Darstellung cyclischer Olefine mit definierter Lage der Doppelbindung. / *J. org. Chemistry* 27, 678 (1962) / - Sk. [Rd 120]

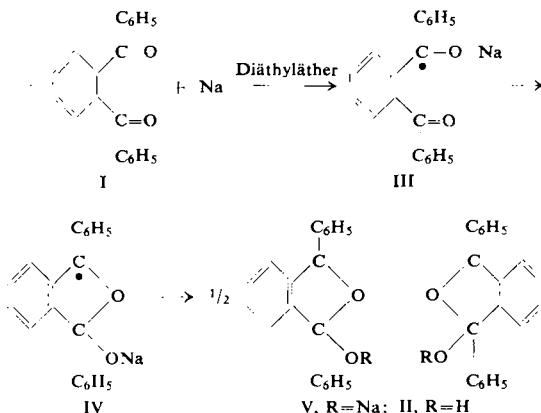
**Ein Bor-Ylid, I, das am Bor eine negative und am Kohlenstoff eine positive Ladung trägt, postulieren *H. Jäger* und *G. Hesse* als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Lithium-tetrabutyl-borat (II) mit Alkylierungsmitteln wie Benzylchlorid. Für die intermediäre Existenz von I spricht besonders das Auftreten von Octen (51,3 % Ausb.), das sich nach Ansicht der Autoren aus I durch anionotrope Wanderung einer Butylgruppe und anschließende Abspaltung von  $\text{HB}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  aus**



Di-[n-butyl]-[octyl-(4)]-bor (III) bildet. Oxydiert man vor der Aufarbeitung und verseift den entstandenen Borsäureester, so erhält man in 9 % Ausbeute ein Octanol-Gemisch, in dem Octanol-(1) stark überwiegt. Die Umlagerung I  $\rightarrow$  III ist das Gegenstück zur Stevens-Umlagerung in der Chemie der Stickstoff-Ylide. / *Chem. Ber.* 95, 345 (1962) / - Sk. [Rd 128]

Eine neuartige Synthese von schwerem Aceton, bei der nur mit dem 1,5-fachen der stöchiometrisch notwendigen Menge  $\text{D}_2\text{O}$  gearbeitet wird, gelang *H. Hunziker, W. Good, Rolf Meyer* und *Hs. H. Günthard*. Das durch Umsetzung von Mg mit Pentan bei  $690^\circ\text{C}$  erhaltene  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  wurde bei  $150^\circ\text{C}$  und 0,05 bis 1 atm mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu Propin-d<sub>4</sub>,  $\text{C}_3\text{D}_4$ , umgesetzt und in Gegenwart von  $\text{HgSO}_4$  als Katalysator in Aceton-d<sub>6</sub>  $\text{CD}_3-\text{CO}-\text{CD}_3$  überführt. Da überschüssiges wie im  $\text{Mg}(\text{OD})_2$  gebundenes schweres Wasser leicht zurückgewonnen werden können, arbeitet dieses, zu praktisch reinem Aceton-d<sub>6</sub> führende Verfahren nur mit einem Mehrverbrauch von 5 bis 10 % der theoretischen Menge an  $\text{D}_2\text{O}$ . / *Helv. chim. Acta* 45, 59 (1962) / - Dc. [Rd 132]

Bei der Umsetzung von o-Dibenzoyl-benzol (I) mit Natrium im Verhältnis 1:1 und anschließender Hydrolyse entsteht nach *B. J. Herold* in 74 % Ausbeute 1,1'-3,3'-Tetraphenyl-3,3'-di-hydroxy-diphtalanyl-(1,1') (II). Vermutlich nimmt I zunächst ein Elektron aus dem Natrium auf, wobei sich das Ketyl III bildet, welches zu IV cyclisiert. Dimerisierung von IV führt schließlich zum Alkoholat V, das bei der Hydrolyse II liefert.



Zum Strukturbeweis wurde II auf unabhängigem Wege synthetisiert. / *Tetrahedron Letters* No. 2, 75 (1962) / - Sk. [Rd 121]

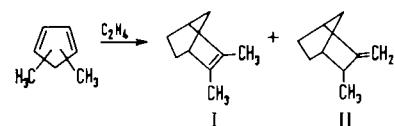
2-Phenyläthyl-isothiocyanat ist ein natürlich vorkommendes Insektizid. *E. P. Lichtenstein* et al. isolierten aus weißen Rüben eine insektizide Substanz und identifizierten sie als das genannte Isothiocyanat. Zwar sind die bakterio- und fungistatischen Eigenschaften von Senfölen schon länger bekannt, insektizide Wirksamkeit war bisher jedoch nicht bemerkt wor-

den. Die Toxizität des Thiocyanates wurde vergleichend geprüft: sie ist z. B. höher (gegen Hausfliegen) als die von Aldrin® oder Dieldrin®. – Die Konzentration in den Rüben beträgt etwa 63 ppm. Es ist interessant, daß diese Substanz offensichtlich ohne Folgen seit Jahrhunderten von Menschen verzehrt wird. / *J. Agric. Food Chem. 10, 30 (1962)* / –Gä.

[Rd 124]

Die Synthese des Santens gelang in einer Zwei-Stufenreaktion mit einer Gesamtausbeute von 40 %. *H. J. Ache*. Zuerst wurde Cyclopentadienyl-natrium mit Methylbromid in flüssigem Ammoniak alkyliert. Diese Reaktion ist zur Herstellung mono- oder disubstituierter Cyclopentadiene allgemein an-

wendbar und liefert ausgezeichnete Ausbeuten. Die Diels-Alder-Addition des Äthylens zum Santen (I) gelang bei 250 °C und 200 atm. Das dabei entstandene Gemisch enthält neben Santen-Isomeren auch Methyl-norcamphen II; es wurde



durch Destillation an einer Drehbandkolonne aufgetrennt. *Chem. Ber. 95, 503 (1962)* / –Re. [Rd 130]

## LITERATUR

**Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft.** Zehn Vorträge, von *W. Heisenberg*. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1959. 9. Aufl., 183 S., geb. DM 12.–.

Das hier in 9. Auflage vorgelegte Werk *Heisenbergs* vereinigt Vorträge, die von 1932 bis 1958 vor den verschiedensten Gremien gehalten wurden. Seine leitende Absicht ist es, die entscheidenden neuen Gedanken der gegenwärtigen Physik einem weiteren Kreise von Nichtfachleuten zugänglich zu machen, weshalb auf das komplizierte mathematische Rüstzeug dieser Disziplin von vornherein verzichtet werden muß. (Lediglich zwei der zehn Vorträge setzen einige Fachkenntnisse der Quantenmechanik zu einem lückenlosen Verständnis voraus.) Von dieser Absicht her rechtfertigt es sich, daß hier eine Sammlung geboten wird, die nicht eine „Reihe“ von Gedankengängen fortlaufend entwickelt, sondern Vorträge, die im wesentlichen das gleiche Thema behandeln. So steht einerseits jeder Vortrag für sich als ein geschlossenes Ganzes, andererseits wird eine Monotonie bloßen Wiederholens dadurch vermieden, daß das gleiche Grundproblem aus ganz verschiedenen Aspekten gesichtet und seine Behandlung je nach Ansatzpunkt und Motiv des Fragens mannigfach abgewandelt wird.

Eingedenk der Tatsache, daß sich von „Wandlung“ sinnvoll nur sprechen läßt vor dem Hintergrunde eines geschichtlich bereits Bestehenden, befassen sich mehrere Vorträge mit der historischen Entwicklung des physikalischen Denkens. Was in dieser Entwicklung zutage tritt, ist zunächst die seit der Antike immer deutlicher hervortretende Tendenz der Physik, Astronomie und Chemie nach Vereinheitlichung und Vereinfachung der Naturerfassung mittels einer Gesetzmäßigkeit, die hinter der wechselnden Vielfalt der sinnlich wahrnehmbaren Naturvorgänge das Bleibende und Unveränderliche sucht und dieses in den mathematischen Strukturen der Wirklichkeit findet.

Die Zurückführung der sinnlichen Qualitäten auf Quantitäten in der Atomlehre *Demokrits* stellt den ersten Schritt auf diesem Wege dar, die an die Stelle eines unmittelbaren Erfassens, eines intuitiven „Verstehens“ und Deutens der Natur die analytische Arbeit des „Erklärens“ setzt, die Bemühung um Einsicht in den Begründungszusammenhang der Naturvorgänge. So werden bereits die frühesten wissenschaftlichen Aussagen mit einem Verzicht erkauft, indem in ihnen die Sinn- und Bedeutungsfülle der erlebten Natur gänzlich suspendiert bleibt, was später bekanntlich *Goethe* zutiefst beunruhigt hat. Seinem viel erörterten Streit mit *Newton* widmet der Verfasser eine eigene kritische Würdigung.

Indessen geht die neuzeitliche Naturwissenschaft noch einen Schritt weiter auf dem Wege solchen Verzichts. Anstatt in einer Naturerklärung sieht sie ihr Ziel bescheidener in einer bloßen Natur-, beschreibung“: Unter strenger Urteilstsichtung über das Warum der Naturvorgänge in ihrem Sosein zielt sie ausschließlich auf das Wie ihres Verlaufs. Daß nun dieser Verlauf einzig in der Form mathematischer Funktionsgesetze gefaßt wird, das macht es zugleich, daß hier der Be-

griff der Beschreibung einen gegenüber der ursprümlichen Wortbedeutung beträchtlich modifizierten Sinn annimmt. Denn diese Gesetze sind, weil hypothetisch – konstruktiv „aufgestellt“, alles andere als ein getreues Abbild der Naturvorgänge – sind es so wenig, daß sie im einzelnen vielmehr der Verifizierung bedürfen und überdies „als ideale Grenzgesetze, im experimentell zu prüfenden Einzelfall niemals ganz exakt verwirklicht sind. Die jüngste Phase der Physik bietet sich von hier aus in Ziel und Methode als die stetige Fortsetzung jahrhundertealten physikalischen Denkens. Die Resultate der Quantenmechanik erscheinen als die konsequente Verwirklichung des Demokritischen Programms nach Ableitung der sichtbaren Qualitäten aus mathematischen Bestimmungen. Die Radikalität der Durchführung dieses Programms, wonach ein Masseteilchen letztlich nur noch symbolisiert wird durch eine Differentialgleichung, bringt es freilich mit sich, daß hier jede Art von bildlicher Vorstellung eo ipso fehlerhaft ist, ja daß die Atome gar nicht mehr als körperliche Gebilde im eigentlichen Sinne aufzufassen sind.

Daß es sich hier bei aller Kontinuität methodischen Fortschreitens um eine tiefgreifende Wandlung handelt, wird verschiedentlich am Beispiel der Auffassung von Materie, Raum und Kausalität gezeigt; daß diese Wandlung nicht nur einzelne Begriffsbildungen und Resultate, sondern die „Grundlagen“ der gesamten Naturwissenschaft betrifft, wird wohl am deutlichsten darin, daß die neue Atomphysik den Anspruch der älteren Forschung auf Erfassung der Naturvorgänge in ihrem An-sich und unabhängig von den methodischen Veranstaltungen des Wissenschaftlers aufzugeben gezwungen ist. Die Tatsache, daß mit jeder Beobachtung im mikro-physikalischen Bereich bereits eine Störung des Beobachteten unvermeidlich verbunden ist, veranlaßt die Physik zum Abweis des klassischen Objektivitätsanspruchs und zwingt damit zu einer neuen wissenschaftstheoretischen Besinnung.

Der Verfasser wahrt in philosophischen Fragen vorsichtige Zurückhaltung und hält sich in seinen Aussagen streng an die Situation der Forschung. Daß dennoch diese Fragen nicht eliminiert, sondern in ihrem ganzen erkenntnistheoretischen Gewicht belassen werden, wird besonders derjenige Leser schätzen, dessen Interesse sich nicht im rein Informatorischen erschöpft.

*E. Ströker* [NB 826]

**Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.** Band 4: Technik, Teil 3: Elektrotechnik, Lichttechnik, Röntgen-technik, herausgeg. von *E. Schmidt*. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957. 6. Aufl., XV, 1076 S., 2117 Abb., geb. DM 396.–.

Die Neuherausgabe des Landolt-Börnstein-Bandes IV über das Gebiet der Technik (also „Zahlenwerte und Funktionen aus der Technik“) ist bestimmt kein einfaches Unternehmen. Abgesehen von den vielen organisatorischen und sonstigen Schwierigkeiten besteht das Problem der Stoffauswahl.