

sen ist. Sobald die verformte Zone eine freie Oberfläche erreicht, erfolgt eine bevorzugte Verformung senkrecht dazu. Die Korngrößenabhängigkeit der Formänderungen entspricht diesem Modell.

Über die Lumineszenz von Edelgasen bei Elektronenbeschuß

E. Kugler und A. Schmillen, Gießen

Die Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe wurden zwischen etwa 1 bis 500 Torr mit 50 keV-Elektronen beschossen. Das dabei ausgestrahlte sichtbare Lumineszenzlicht wurde mit Interferenzfiltern in einzelne enge Spektralbereiche zerlegt und auf sein Abklingverhalten untersucht. Alle Abkling- bzw. Verzögerungszeiten τ , welche länger als 1 nsec sind, können gemessen werden: entweder mit einem Phasenfluorometer oder einem Oszillographen. Die Analyse der Meßergebnisse gestattet es, die für die Lumineszenz bedeutsamsten Elementarprozesse weitgehend aufzuklären. Es zeigt sich, daß der Lumineszenzmechanismus im Einzelnen stark von der Gasart abhängt. Als Beispiel wird im folgenden das Xenon behandelt.

Das sichtbare Luminesenzspektrum des Xe besteht aus Bogen- und Funkenlinien und einem Kontinuum, das bei Drucken über ca. 100 Torr außerordentlich intensiv ist.

Die Abklingzeiten τ_F der Xe-Funkenlinien sind schon bei Drucken p von etwa 20 Torr sehr kurz und ändern sich nicht mehr mit wachsendem p : $\tau_F = 1,5$ bis $3,0$ nsec für $p > 20$ Torr. Die angeregten Xe-Ionen (Xe^{+}), von denen die Funkenlinien emittiert werden, müssen daher durch den Primärprozeß (1) entstanden sein:



Die Xe-Bogenlinien haben dagegen 1000-mal längere Verzögerungszeiten τ_B : $\tau_B = 5 \mu\text{sec}$ bei 30 Torr; $\tau_B = 2 \mu\text{sec}$ bei 250 Torr.

Die Diskussion zeigt, daß sie fast ausschließlich von Xe-Atomen ausgestrahlt werden, welche erst bei der Dissoziationen Rekombination (2)



angeregt wurden. Somit ist die Bedeutung dieser Rekombinationsart (2) auch für Xe (1 bis 500 Torr) nachgewiesen. Aus den Zeiten τ_B erhält man abschätzungsweise für die Rekombinationskonstante $\alpha \approx 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$.

Das Xe-Kontinuum wird von Xe-Molekülen emittiert, die im Dreierstoß (3) entstehen.



Die Verzögerungszeit τ_K der Kontinuumsemmission nimmt mit wachsendem Druck p rasch ab: $\tau_K = 70$ nsec für $p = 150$ Torr; $\tau_K = 22$ nsec für $p = 250$ Torr.

Es gilt $\tau_K = \tau_M + \tau_L$; (τ_M = Bildungszeit von Xe_2^+ ; τ_L = Lebensdauer von Xe_2^+). Aus der kurzen Bildungszeit τ_M folgt,

dass - entgegen der Annahme anderer Autoren - Xe' in Prozeß (3) nicht metastabil ist. Der Wirkungsquerschnitt für die Xe_2^+ -Bildung liegt zwischen 10^{-15} und 10^{-14} cm^2 .

Nachweis kleiner Mengen γ -strahlender Radionuklide im Menschen

E. Oberhausen, Homburg/Saar

Der Vergleich von Ganzkörperzählern, die teilweise mit NaJ-Kristallen, teilweise mit flüssigem Szintillator arbeiten, ergibt, dass optimale Bedingungen nur durch die Kombination beider Möglichkeiten erreicht werden. Daher wurde der in Los Alamos von Anderson und Mitarbeitern gebaute 2π -Ganzkörperzähler dahingehend modifiziert, dass in der gemeinsamen Bleiabschirmung sowohl der Tank mit 280 l flüssigem Szintillator als auch ein Kristallszintillator von 20 cm Durchmesser und 10 cm Dicke untergebracht werden. Während Serienmessungen, wie beispielsweise der Kalium- und Caesium-137-Gehalt von Normalpersonen mit dem flüssigen Szintillator durchgeführt werden, wird zur Identifizierung von nicht genau bekannten inkorporierten Radionukliden der Kristallszintillator verwendet. An Hand von Spektren, die an Beschäftigten in Isotopenlaboratorien aufgenommen wurden, wurden die Möglichkeiten der Identifizierung auch bei gleichzeitiger Inkorporierung mehrerer Radionuklide gezeigt. Auch der Nachweis von ^{131}I im Menschen (aus dem Fall-out der russischen Testexplosionen im September-Oktober 1961) war möglich. Zwar lässt sich keine generelle Nachweisgrenze angeben, doch können alle γ -Strahler mit Energien > 100 keV noch in der Größenordnung 10^{-9} Curie nachgewiesen werden.

Elektronenemission kristallwasser-abgebender Stoffe

A. Scharmann und G. Seibert, Gießen

Kristallwasserhaltige Kristalle ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) wurden im Hochvakuum aufgeheizt und dabei festgestellt, dass mit dem Kristallwasseraustritt eine Elektronenemission verbunden ist. Der Nachweis der emittierten Elektronen geschah mit einem Sekundärelektronenvervielfacher. Gemessen wurde bis maximal 300°C . Nochmaliges Aufheizen gab keinen Effekt mehr. Bestrahlung mit α - und β -Teilchen hatte keinen Einfluss auf die kristallwasserhaltigen Proben, dagegen zeigten die entwässerten nach Bestrahlung eine Elektronenglowkurve mit qualitativ demselben Verlauf wie bei den wasserhaltigen, nicht bestrahlten Kristallen.

Bei entwässertem Na_2CO_3 wurde nach Anregung durch energiereiche Strahlung bei Einstrahlung mit sichtbarem Licht eine intensive Elektronenemission (induzierte Photoelektronenemission) beobachtet. Zur Deutung dieser Befunde wurde von den Vorträgen ein Oberflächenmodell vorgeschlagen.

[VB 586]

Internationale Gesellschaft für Fettforschung

London, 9.-13. April 1962

Die Vorträge des VI. I.S.F.-Kongresses galten besonders der Autoxydation der Fette, der Erforschung der natürlichen Fettbegleitstoffe und den „Oleochemicals“, d. h. synthetischen Produkten auf Fett- bzw. Fettsäurebasis. Über letztere sprachen u. a. Swern (Philadelphia) und Kaufmann (Münster).

Bei Diels-Alder-Synthesen auf dem Fettgebiet können sowohl natürlich vorkommende Fettsäuren als auch Fettalkohole als Diene dienen. Sie lassen sich u. a. durch katalytische Konjugierung oder Totalsynthese gewinnen. Als dienophile

Partner können einmal die konjugierten Fettsäuren selbst fungieren, zum anderen kommen aber auch zahlreiche andere Monoeno-Verbindungen in Betracht. Die Diensynthesen des Fettgebietes dienen 1. analytischen Zwecken bzw. der Konstitutionsermittlung, 2. der Herstellung technischer Produkte (Standöle, modifizierte Öllacke usw.) und 3. präparativ zur Gewinnung neuer substituierter hydroaromatischer Verbindungen, aus denen sich etwa durch Dehydrierung die entsprechenden Benzolderivate, durch nachfolgende Oxydation die Carbonsäuren gewinnen lassen.

Richert-Mellier (Paris) berichtete über die Acylierung von Phenolen durch Palmitinsäure in Gegenwart von Bortrifluorid. Es wurden in guter Ausbeute einige Mono- und Dioxyphenylketone, ihre wichtigsten Derivate (Oxime, Dinitrophenylhydrazone, Acetate) und durch Reduktion die sek. Alkohole dargestellt.

Die Mechanismen radikalischer Reaktionen ungesättigter Fettsäuren und die damit verbundenen radikalischen Protoneumilagerungen sind heute weitgehend geklärt. Ionische Reaktionen dagegen bedürfen noch der Erforschung, zumal ihnen mindestens die gleiche Bedeutung zuzukommen scheint, wie *Baltes* (Hamburg) an Hand typischer ionischer Reaktionsmechanismen zeigte.

Durch stereospezifische Hydroxylierung der Fettsäuredoppelbindungen mit J_2 und Silberacetat nach *Woodward*, kombiniert mit Kiesel säure- oder Aluminiumoxyd-Chromatographie, konnten *Fedeli* und *Valentini* (Mailand) Dioxy- und Tetraoxysäuren in bemerkenswerter Reinheit erhalten. Ebenso war es umgekehrt möglich, z. B. aus Dioxystearinsäure über die Bromverbindung sehr reine Ölsäure darzustellen.

Bei der Darstellung reiner symmetrischer Triglyceride aus gemischten Fettsäuren durch die Einwirkung eines Chlorids der einen Säure auf das 1,3-Diglycerid der anderen Säure ist die Verhinderung der Bildung von Nebenprodukten durch Acyl-Wanderung wichtig. *Crossley* und *Padley* (Port Sunlight) gelang die Gewinnung reiner Triglyceride durch Ausführung der Reaktion bei Zimmertemperatur in Chloroform/Pyridin. Die Bildung von 2-Oleodistearin etwa ist auf diese Weise innerhalb von 30 sec nach dem Zusatz des Oleylchlorids beendet.

In der Sparte „Fettbegleitstoffe“ lag das Schwergewicht auf dem Lecithin. In der Lebensmittelindustrie wird hauptsächlich das Sojalecithin verwendet. In Polen ersetzte man aus wirtschaftlichen Gründen Sojalecithin erfolgreich durch Rapslecithin. Die Technologie der Rapslecithin-Herstellung ist der des Sojaproductes sehr ähnlich, nur ist die Hydratisierung etwas schwieriger. Nachdem allerdings von *Jakubowski* (Warschau) eine kontinuierliche Hydratationsmethode entwickelt worden ist, dürfte die Produktion 1962 auf 400 t steigen. Rapslecithin wird in Polen von der Margarine-, Schokoladen- und Brotindustrie verbraucht. Die Rapslipase zeigt zwei optimale Wirkungsbereiche, von denen der eine im sauren Gebiet ($pH 5$), der andere im alkalischen ($pH 8$) liegt. Die größte Aktivität entfaltet die Rapslipase bei 37°C ; zwischen 60 und 70°C wird sie zerstört.

Pardon (Kleve) berichtete über ein neues Verfahren zur Herstellung von Reinlecithin aus Pflanzenlecithin. Diesem Verfahren zufolge wird Rohlecithin mit einem aus Kohlenwasserstoffen, Aceton und Wasser bestehenden ternären Lösungsmittelgemisch versetzt, wobei sich zwei flüssige Phasen bilden, von denen die untere vornehmlich die Phosphatide, die obere das Rohöl und die freien Fettsäuren enthält. Durch mehrstufige Anwendung des Lösungsmittelgemisches, beispielsweise in einer Gegenstromapparatur, lässt sich in einer Ausbeute von ca. 95 % ein Reinlecithin mit nur 1 bis 2 % Restölgehalt gewinnen.

Eine neue Submikro-Methode zur Analyse und Strukturbestimmung von Lecithinen und Triglyceriden wurde von *Prickett* und *Blank* (Austin, Minn.) beschrieben. Totalgesättigte, partiell-gesättigte und ungesättigte Lecithine und Triglyceride können in Gemischen jeweils quantitativ bestimmt werden. Die Methode beruht auf reduktiver Ozonolyse der ungesättigten Fettsäuren mit anschließender Trennung der Bruchstücke durch Dünnschichtchromatographie und Gaschromatographie. Während die Gemische kurzkettiger Aldehyde, die aus den „freien Enden“ der ungesättigten Fettsäuren durch reduktive Ozonolyse entstehen, durch Destillation entfernt und gaschromatographisch analysiert werden, fraktioniert man die an Glycerin gebundenen Bruchstücke der Lecithine und Triglyceride dünnschichtchromatographisch und bestimmt die Fraktionen durch Photodensitometrie quantitativ. Die im unverseifbaren Anteil von Ölen und Fetten enthaltenen Paraffin- und Olefin-Kohlenwasserstoffe lassen sich

durch Silicagel-Chromatographie von Polyenen, wie Squalen, abtrennen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton und anschließende Gaschromatographie kann das Kohlenwasserstoffgemisch weiter aufgespalten werden. Im Unverseifbaren des Leinöls konnten so alle n-Kohlenwasserstoffe von C_{12} bis C_{35} , alle Iso- (bzw. Anteiso-) Glieder von C_{11} bis C_{22} , sowie die Glieder von C_{14} bis C_{20} einer noch unidentifizierten Reihe, im ganzen also 43 Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Mit Ausnahme des Olivenöls, das im Unverseifbaren nur etwa 20 bis 25 Kohlenwasserstoffe enthält, zeigen die anderen Öle, wie Erdnuß-, Raps- und Maisöl ein demjenigen des Leinöls ähnliches Bild.

Die flüchtigen Komponenten des Butterfetts enthalten u. a. freie Fettsäuren, Carbonyl-Verbindungen und Lactone. Durch Eliminierung der Carbonyl-Verbindungen mit Girard-Reagens, Extraktion des Rückstandes mit Petroläther und anschließende Chromatographie des Extraktes über Aluminiumoxyd gelang es *Boldingh*, *Dijkstra*, *Harkes* und *Lardelli* (Vlaardingen), das Enollacton der 2,3-Dimethyl-4-ketonen-(2)-säure ($C_{11}H_{16}O_2$) zu isolieren. Dieses γ -Lacton zeichnet sich durch starken Selleriegeruch aus und wird von seinen Entdeckern „Bovolide“ genannt.

Beim Erhitzen von Butterfett in Gegenwart von Wasser wird eine Reihe von Methylketonen mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome (C_5 bis C_{15}) gebildet. Fehlt das Wasser, so bleibt die Ketonbildung aus. Vorläufer der Methylketone in Butter sind nichtflüchtige β -Ketosäureester, deren Gehalt in Butter auf ca. 0,03 % geschätzt wird.

Mit den ersten Autoxydationsstufen ungesättigter Fettsäure befassten sich *Paquot* und *Mercier* (Paris). Es gelang ihnen nachzuweisen, daß die Autoxydation von Fettsäuremethylestern mit einer, zwei oder drei cis-Doppelbindungen (Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure), mit einer trans-Doppelbindung (Elaidinsäure) oder mit einer Doppelbindung am Ende der Kette (Undecylensäure) in allen Fällen polarographisch bestimmmbare Hydroperoxyde liefert. Bei Zimmertemperatur verlaufen sowohl der Angriff der Doppelbindung als auch der nachfolgende Hydroperoxyd-Abbau am schnellsten bei dem Ester mit endständiger Doppelbindung.

Über den Mechanismus der weniger bekannten sekundären Veränderungen, die bei der Autoxydation einfach ungesättigter Fettsäuren auftreten, sprach *Skellon* (London). Er zeigte, daß die Primärhydroperoxyde homolytisch gespalten werden, wobei freie Hydroxylradikale, Dioxy-Derivate, Ketole und Aldehydsäuren entstehen. Im weiteren Verlauf der Reaktion können die beiden letztgenannten Verbindungstypen kondensieren bzw. polymerisieren.

Für mono-ungesättigte Fettsäureester läßt sich die Bildung von vier isomeren Hydroperoxyden voraussagen, die als Abbauprodukte vier Aldehyde und vier Aldehydester ergeben müssen. Es gelang jetzt, aus Autoxydaten von Petroselinsäure-estern sowohl die „vorausgesagten“ Aldehyde als auch die entspr. Aldehydester zu isolieren. Daneben wurden Spaltprodukte mit niedriger Kettenlänge gefunden.

Über die Autoxydation von Linolsäure, insbes. in Gegenwart von Metall-Porphyrin-Katalysatoren berichtete *N. Uri* (Waltham Abbey). Untersucht wurden die Octamethyl-tetraza-porphine und die Phthalocyanine des Eisens, Kobalts, Mangans und Kupfers, wobei sich zeigte, daß die Kupferkomplexe unwirksam sind, wogegen die anderen sich im homogenen System als höchstwirksame Autoxydationskatalysatoren erwiesen. Der Katalysator vermag offenbar sowohl mit dem Substrat als auch mit dem gebildeten Peroxyd zu reagieren. Eine Sauerstoff-Komplexbildung erscheint ebenfalls möglich. Bei der Metall-Porphyrin-Katalyse werden rund 50 % der gebildeten Peroxyde zu Carbonyl-Verbindungen abgebaut. Während chelatbildende Agentien, wie Oxsäuren und gewisse Amine die katalytische Wirkung nicht beeinflußten, erwiesen sich Aczeptoren freier Radikale, z. B. eine Reihe polyphenolischer Verbindungen, als wirksame Antioxydantien. Wie die Schwermetallstearate werden auch die Porphyrine in ihrer Wirksamkeit durch die Polarität des Milieus beeinflußt.

Freie ungesättigte Fettsäuren und Äthylester werden durch Komplexbildung mit Harnstoff bekanntlich gegen Autoxydation geschützt. Dies trifft jedoch nur bei niederen Reaktionstemperaturen zu. Schon bei 60 °C ist die Stabilität der Harnstoff-Addukte ziemlich unbefriedigend.

Krog und Tolboe (Aarhus) fraktionierten Sojalecithin mit Aceton, Äthanol, Essigsäure und Chloroform:Äthanol (1:2) und fanden, daß die äthanol-lösliche Fraktion sehr reich an Phosphatidylcholin war und einen relativ niedrigen Gehalt an Kupfer hatte, wogegen die in Chloroform:Äthanol unlösliche Fraktion die Phospho-inositide in konzentrierter Form enthielt und einen hohen Kupfergehalt aufwies. Modellversuche mit Citrat-Puffer und Citrat-Puffer + Äthylen-diamintetraessigsäure zeigten, daß die äthanol-lösliche Phosphatidylcholin-Fraktion einen bedeutenden Anteil ihres Kupfergehalts an den Puffer abgibt, während dies bei der unlöslichen Phosphoinositid-Fraktion nur in sehr beschränktem Maße der Fall ist. Ein Einfluß des pH-Wertes auf die Kupferabgabe konnte zwischen pH 3,0 und 6,6 nicht festgestellt werden. Während die Phosphatidylcholin-Fraktion in Margarine eine antioxydative Wirkung aufwies, zeigte die Phosphoinositid-Fraktion weder einen antioxydativen noch (wegen des hohen Kupfergehalts) einen prooxydativen Effekt.

Wissebach (Emmerich) berichtete über die Hydrierung von Raffinationsfettsäuren und technischen Ölen unter Druck. Bei den üblichen Bedingungen (3 atü) dauert die Hydrierung viele Stunden und erfordert als Katalysator auf die Rohstoffmenge bezogen bis zu mehreren Prozent Nickel. Bereits die relativ mäßige Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 30 atü verkürzt die Hydrierung erheblich und reduziert den Katalysatorbedarf um 30 bis 50 %. Die in Laboratoriumsversuchen erzielten Ergebnisse konnten im Fabrikmaßstab bestätigt werden. Durch Anwendung von Reinwasserstoff sind noch weitere Fortschritte bei der Hydrierung technischer Öle und Fettsäuren zu erwarten.

Der hohe Carotin-Gehalt des Palmöls erfordert eine intensivere Entfärbung als es bei anderen Ölen und Fetten notwendig ist. Die Bleichfähigkeit des Rohöles wird hauptsächlich durch den Gehalt an freien Fettsäuren, Präoxydation und Schwermetallkontaminierung beeinflußt. Die genannten Faktoren können durch passende Bedingungen bei Ernte, Gewinnung, Lagerung und Transport des Rohöles günstig beeinflußt werden. Diese Untersuchungen finden im Kongo bereits eine praktische Anwendung, wo heute sogenanntes „SPB Palmöl“ erzeugt wird, das sich durch erstklassige Bleichfähigkeit und eine dadurch bedingte gute Haltbarkeit des Fertigprodukts auszeichnet.

Durch Umsetzung von 3-Pentachlorphenoxy-1,2-epoxypropan mit Adipinsäure gelangt es 3-Pentachlorphenoxy-2-oxy-propyl-mono adipinat herzustellen, welches antibakterielle und antimykotische Wirksamkeit besitzt und daher als Zusatzmittel für die Appretur und für bakterien- und pilzresistente Überzüge verwendet werden kann. [VB 590]

Abwehrstoffe von Insekten, ihre Isolierung und Aufklärung

H. Schildknecht, Erlangen

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,
11. Mai 1962 in Tübingen

Die chemischen Kampfstoffe der Bombardierkäfer sind vom Vortr. weitgehend aufgeklärt worden [1]. Diese Käfer verfügen über einen hochentwickelten Abwehrmechanismus gegen größere und kleinere Feinde. In einer vergleichsweise primitiven Abwehrart stülpen die Mehlikäfer nur eine Hauttasche aus. In dieser konnte als Vorstufe des beim Umstülpen verdampfenden Toluchinons das Toluhydrochinon nachgewiesen werden. Entsprechend wurden beim Ohrwurm Toluhydrochinon und Äthylhydrochinon und bei einer zu den Diplopoden gehörenden *Rhinocricus*-Art aus Peru neben Toluhydrochinon noch das 2-Methyl-3-methoxy-hydrochinon gefunden.

Der Gelbrandkäfer (*Dytiscus marginalis*) benutzt seine Hinterleibsblasen auch zur Abwehr von Bakterien und Pilzen (besonders während seiner Winter- und Sommerruhe), wie die chemische Zusammensetzung des darin gespeicherten Substanzzgemisches zeigt: Durch Mikrozonenschmelzen können daraus Benzoesäure, p-Hydroxybenzaldehyd und p-Hydroxybenzoësäuremethylester isoliert werden.

Die Stinkblasen der Blattwanze *Dolycoris baccarum* enthalten 50 % n-Hexenal, 20 % n-Octenal, 5 % n-Decenal und zu 25 % zwei nicht identifizierte Carbonyl-Verbindungen. Die von den Aaskäfern zur Abwehr aus dem Hinterleib ausgepreßten Tropfen sind in der Hauptsache eine 4,5-proz. wäßrige Ammoniak-Lösung. [VB 591]

[1] Angew. Chem. 73, 1 (1961).

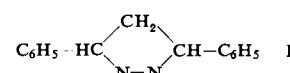
RUNDSCHEU

Carborane, $B_nC_2H_{n+2}$, sind eine neue Klasse von Kohlenstoff-Bor-Verbindungen ungewöhnlicher chemischer Stabilität. $B_3C_2H_5$ siedet bei $-4^{\circ}C$. Weitere Vertreter dieser Reihe sind $B_4C_2H_6$ und $B_5C_2H_7$, die aus Pentaboran-9 und Acetylen hergestellt wurden. Die Carborane scheinen den aromatischen Verbindungen verwandt zu sein. Sie unterscheiden sich von den Borhydriden, Alkylborhydriden und deren Derivaten durch das Fehlen von Brücken-H-Atomen. / Chem. Engng. News 40, Nr. 9, 41 (1962) / —Ma. [Rd 154]

Grobporige („makroretikulare“) Ionenaustauscher sind in den Vereinigten Staaten von Rohm u. Haas entwickelt worden und unter dem Namen „Amberlyst“ im Handel erhältlich. Amberlyst 15 ist ein Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen, Amberlyst XN 1001 und 1002 sind Anionenaustauscher mit quartären Ammoniumgruppen. Die Harze unterscheiden sich nur in ihrer Porenstruktur von den üblichen Ionenaustauschern mit solchen Gruppen. Die grobporige Struktur wird erzielt durch Polymerisation der Styrol- und Divinylbenzol-Monomeren in einem Lösungsmittel, in dem die Monomeren leicht löslich sind, das vom Polymeren aber „ausgeschwitzt“ wird. Die neuen Harze werden zur Verwen-

dung in organischen Lösungsmitteln empfohlen, in denen gewöhnliche Austauscher nur wenig quellen und daher zu geringe Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben. / R. Kunin, J. Amer. chem. Soc. 84, 305 (1962) / —He. [Rd 170]

Eine 5-gliedrige Ring-Azoverbindung, **3,5-Diphenyl-1-pyrazolin**, synthetisierten C. G. Overberger und J.-P. Anselme durch Addition von Styrol an Phenyliazomethan: I, $C_{15}H_{14}N_2$, Fp 109–110 °C (Zers.). I gibt mit Acetanhydrid in



Gegenwart von Spuren p-Toluolsulfonsäure 1-Acetyl-3,5-diphenyl-2-pyrazolin. I ist das erste bekannte stabile 1-Pyrazolin mit einem α -H-Atom, das zu einem konjugierten System isomerisieren kann. Bei $70^{\circ}C$ erleidet I eine stereospezifische Zersetzung zu *trans*-1,2-Diphenylcyclopropan. Die gleiche Selektivität besteht bei der photochemischen Zersetzung in Hexan bei $25^{\circ}C$. / J. Amer. chem. Soc. 84, 869 (1962) / —Ma. [Rd 156]