

der γ' -Teilchen einerseits und der Härte andererseits. Mit der fortschreitenden Ausscheidung der η -Phase verschwinden die γ' -Teilchen bei längeren Glühzeiten wieder. Bei tieferen Glüh-temperaturen scheidet sich auch das Carbid $M_{23}C_6$ diskontinuierlich aus.

Besonderheiten bei der Diffusion in den Hume-Rothery-Phasen des Systems Kupfer-Zinn

E. Starke und H. Wever, Berlin-Charlottenburg

Diffusionsuntersuchungen im Bereich der γ - und δ -Phase des Systems Kupfer-Zinn (β - und γ -Hume-Rothery-Phasen) bestätigen die für die Hume-Rothery-Phasen offenbar typische hohe Beweglichkeit. In der δ -Phase erhält man nicht die ge-

wohnte, temperaturunabhängige Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang. Da im Konzentrationsgefälle gemessen wurde, könnte man zur Erklärung dieses ungewöhnlichen Ergebnisses an eine starke Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Faktors denken. Es zeigt sich aber, daß diese nicht ausreicht. Unter Umständen haben die strukturbedingten, geordneten Gitterlücken eine temperaturabhängige Wanderungsenergie. Kupfer ist in beiden Phasen erheblich beweglicher als Zinn. Damit ist der Transport nicht über einen Ring, sondern nur über einen Fehlstellenmechanismus möglich. Andere Erscheinungen machen einen Leerstellenmechanismus wahrscheinlich. Es sind Hinweise dafür vorhanden, daß die freien Diffusionslängen der Leerstellen hierbei unerwartet groß sind. In der γ -Phase ist der Diffusionskoeffizient stark konzentrationsabhängig und nimmt mit steigendem Zinn-Gehalt zu. [VB 616]

Der elektrische Leitungsmechanismus in dünnen aufgedampften Metallschichten

R. Nossek, Clausthal-Zellerfeld

Physikalisch-chemisches Kolloquium der TH Hannover, am 7. Juni 1962

Der elektrische Widerstand einer Metallprobe, gleichgültig ob es sich um eine dünne Schicht oder um kompaktes Metall handelt, wird hervorgerufen von den Störungen in der Periodizität des Kristallgitters. Als Störungen der vollkommenen Gitterperiodizität sind anzusehen: a) die Wärmebewegung der Gitterionen, b) Gitterfehler, wie Versetzungen, Fremdatome, Verspannungen usw. und c) die Grenzflächen der Probe. Diesen drei Störungsarten kann man drei Anteile im Gesamtwiderstand zuordnen. In einer kompakten Metallprobe wird der elektrische Widerstand ausschließlich von den Störungen der ersten beiden Arten a) und b) verursacht. In einer dünnen Schicht nimmt der von der Grenzfläche hervorgerufene Widerstandsanteil mit abnehmender Schichtdicke zu, um bei sehr dünnen Schichten ausschließlich das Widerstandsverhalten zu bestimmen. Dieser von den Grenzflächen hervorgerufene Widerstandsanteil wird durch die Weglängen-

theorie für homogene, isotrope und von planparallelen ebenen Flächen begrenzten, dünnen Schichten quantitativ erfaßt. Messungen an Schichten von Alkalimetallen bei denen auf die experimentelle Verwirklichung der theoretischen Voraussetzungen genau geachtet wurde, bestätigten die Richtigkeit der Weglängentheorie hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit dünner Schichten. Aus diesen Messungen konnten deshalb die mittleren freien Weglängen bzw. die Relaxationszeiten für die Elektronen der Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs bestimmt werden.

Die Realisierung der theoretischen Annahmen, insbesondere die der Homogenität und der Planparallelität kann erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereiten. So können Druck ($\approx 10^{-8}$ – 10^{-10} Torr) und Zusammensetzung des Restgases die Homogenität einer Schicht stark beeinflussen.

Bei extrem dünnen Schichten, die aus unzusammenhängenden Inseln bestehen, wird die elektrische Leitfähigkeit durch den quantenmechanischen Tunnel-Effekt herbeigeführt, der eine exponentielle Abnahme des elektrischen Widerstandes mit der Wurzel aus der Bedeckung (Verhältnis der von Metallatomen bedeckten Fläche zur Gesamtfläche) fordert. Messungen an Na-, K- und Cs-Schichten bestätigen quantitativ den geforderten Zusammenhang. [VB 600]

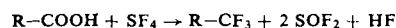
RUNDSCHAU

Die elektrophoretische Trennung anorganischer Ionen in Salzsämelzen auf Glasfaserpapier beschreiben G. Alberti, G. Grassini und R. Trucco. Als Elektrophoresemedium dienen die Eutektika KNO_3 - $LiNO_3$ und KCl - $LiCl$, die Arbeitstemperaturen betragen $160^\circ C$ bei den Nitraten und $450^\circ C$ bei den Chloriden. Die zu trennenden Kationen wurden meist als Nitrate bzw. Chloride eingesetzt, es wird aber gezeigt, daß das Anion für die Beweglichkeit des Kations unwesentlich ist. Die Laufstrecken bei einer Feldstärke von 2 V/cm erreichen bei vierstündiger Elektrophorese 13 cm. / J. Electroanal. Chem. 3, 283 (1962) / -Hz. [Rd 278]

Eine elektrochemische Anordnung zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Gasen beschreibt J. R. Neville. Eine Zelle mit einer Indikatorelektrode aus Au und einer Vergleichselektrode aus Cd und KCl oder NaCl als Elektrolyten liefert einen dem Sauerstoffpartialdruck zwischen 0 und 760 Torr proportionalen Strom, ohne daß eine Spannung angelegt zu werden braucht. Das Gas tritt durch eine dünne Polyäthylen-Membran ein. Die Lebensdauer des Geräts (ohne Wartung) beträgt 3–6 Monate. / Rev. scient. Instruments 33, 51 (1962) / -Hz. [Rd 281]

Die Kraftkonstanten und thermodynamischen Eigenschaften von JF_7 bestimmte R. K. Khanna aus Infrarot- und Raman-spektren. JF_7 hat die sehr seltene Struktur einer pentagonalen Bipyramide; für diese Struktur wurde erstmals eine Normalkoordinatenanalyse ausgeführt. Mit den Daten der Schwingungsspektren erhält man daraus die Kraftkonstanten der Normalschwingungen und mit Hilfe statistischer Methoden daraus die thermodynamischen Eigenschaften. / J. Molecular Spectroscopy 8, 134 (1962) / -Hz. [Rd 279]

Zu Trifluormethylaminen führt die Reaktion von Aminosäuren mit Schwefeltetrafluorid nach M. S. Raasch in Fluorwasserstoff gemäß



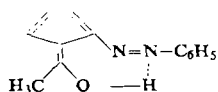
Wenn eine optisch aktive Aminosäure verwendet wird, so ist auch das entstehende Amin optisch aktiv (z. B. α -3-Methyl-1(trifluormethyl)-butylamin, $[\alpha]_D^{25} = -38,5^\circ$ aus α -Leucin). Die Ausbeute hängt sehr von strukturellen Faktoren ab (so steigt die Ausbeute bei erschwerter oder veränderter Diketopiperazin-Bildung an; bei den Carboxypiperidinen geben die 3- und 4-Derivate höhere Ausbeuten als die 2-Verbindung). / J. org. Chemistry 22, 1406 (1962) / -De. [Rd 253]

Die Äthylierung von Germanium-Oberflächen und damit die Herstellung definierter, chemisch inerte Oberflächenschichten gelang *G. W. Cullen, J. A. Amick und D. Gerlich*. Germanium-Einkristalle wurden nach der (111)-Fläche geschnitten, geschliffen, mit HNO_3/HF und anschließend $\text{H}_2\text{O}/\text{Oxalsäure}$ geätzt und schließlich mit HCl -Gas und Chlor behandelt. Man erzielt so eine durch Cl-Atome besetzte Oberfläche, die sich mit Äthylmagnesiumbromid äthylieren läßt. Versuche mit tritium-markierten C_2H_5 -Gruppen und massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, daß das Verhältnis von C_2H_5 -Gruppen zu Oberflächen-Ge-Atomen innerhalb der Fehlergrenzen gleich 1 ist. Die äthylierten Oberflächen sind gegen die üblichen Lösungsmittel stabil. / *J. electrochem. Soc.* 109, 124, 127, 133 (1962) / -Ko. [Rd 257]

Eine neue Methode zur Darstellung aliphatischer und aromatischer Peroxysäuren, welche die Säuren in 85–98 % Ausbeute und 93–99 % Reinheit liefert, haben *L. S. Silbert, E. Siegel und D. Swern* ausgearbeitet. Behandlung der Säure mit 90 bis 95 % H_2O_2 in Methansulfonsäurechlorid (1:3:5) bei 30–40°C führt im Laufe von 1 bis 3 h zur Peroxysäure. Temperatursteigerungen bis 60°C und Erhöhungen der Lösungsmittelmengen (bis 20:1 Carbonsäure) sind möglich. Sollte die Carbonsäure trotzdem nicht genügend löslich sein, so kann ihr Ester verwendet werden. So liefert Terephthalsäure nur 20 % Ausbeute, der Dimethylester aber 93 % Peroxysäure; Palmitinsäuremethylester ist zu 98 % in die Peroxysäure überführbar. / *J. org. Chemistry* 27, 1336 (1962) / -De. [Rd 254]

Den Reaktionsmechanismus mit Azodiisobutyronitril gestarteter radikalischer Polymerisationen untersuchten *J. C. Bevington und H. G. Troth* am Beispiel der Styrol-Polymerisation mittels Isotopenmarkierung. Es wurde gefunden, daß außer dem Kettenstart durch 2-Cyan-2-propyl-Radikale ein zweiter Startmechanismus von dem beim Zerfall des Azodiisobutyronitrils entstehenden Dimethylketon-cyanisopropylimin ausgeht. Ferner wird auch Methacrylnitril gebildet, das in das Polymere eingebaut wird. / *Trans. Faraday Soc.* 58, 186 (1962) / -Hz. [Rd 280]

Reaktion von Diacetylferrocen mit Benzoldiazonium-Salzen führt nicht wie früher angenommen zu 1,2,3-Oxadiazin-Derivaten [1]. *R. E. Bozak und K. L. Rinehart jr.* prüften die Umsetzung und fanden als Produkt 6-Methyl-6-hydroxy-2-phenylazofulven,



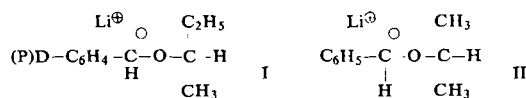
rote Nadeln vom Fp 72–73°C (16 % Ausbeute). Die Struktur wurde durch IR-, UV- und Kernresonanzspektren bewiesen. Die Verbindung ist wasser- und säureunlöslich, löslich dagegen in Alkalien. Die OH-Gruppe ließ sich nicht veräthern oder acylieren, was auf die Wasserstoffbrücke zurückgeführt wird. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1589 (1962) / -Gä. [Rd 282]

3'-Amino-3'-desoxyadenosin, bei Mäusen ein Antitumor-Agens, konnte von *N. N. Gerber und H. A. Lechevalier* aus dem Kulturfiltrat von *Helminthosporium sp.* Nr. 215 isoliert werden. Das Kulturfiltrat zeigte außer stark antimittotischem Effekt Aktivität gegen Tumoren von Mäusen, das Mycel von *Helminthosporium* bei intraperitonealer Zuführung ohne signifikante Toxizität Antitumor-Aktivität gegen Ascites-Zellen. Die aktive Substanz konnte an IR-120 CP gebunden, mit 1,4 % NH_3 eluiert und durch Chromatographie (Cellulose/2,8 % NH_3) gereinigt werden. Lösen in verd. Essigsäure und Fällen mit konz. NH_3 lieferte feine Nadeln, Fp = 271–273°C (Zers.). Die Substanz wurde als 3'-Amino-3'-desoxyadenosin identifiziert. Sie hemmt das Wachstum von *Cryptococcus neo-*

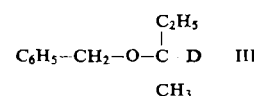
[1] *A. N. Nesmeyanov et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 113, 851 (1960).

formans und *Candida albicans* völlig, zeigt aber gegen zahlreiche Bakterien keine Wirkung. Die LD_{50} bei Mäusen (intra-peritoneale Injektion) beträgt 28 mg/kg. / *J. org. Chemistry* 27, 1731 (1962) / -De. [Rd 252]

Die Intramolekularität der Umlagerung anionisierter Benzylalkyl-äther prüften *U. Schöllkopf und D. Walter*, indem sie einen „Kreuzungsversuch“ mit Lithium-benzyl-p[D]-sec-butyl-äther (I) und Lithium-benzyl-isopropyl-äther (II) anstellten.



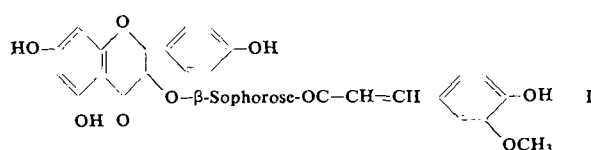
I erhielt man durch Deuterolyse des p-Lithium-benzyl-sec-butyl-äthers, der seinerseits aus p-Brom-benzyl-sec-butyl-äther und Butyllithium bereitet wurde. Ein geringfügiger Deuteriumgehalt im Umlagerungsprodukt von II wies darauf hin, daß sich bei -56°C in Tetrahydrofuran-Äther etwa 7 % der Äther-Anionen intermolekular isomerisieren. — Ausgehend von Methyl-äthyl-keton wurde ferner mit LiAlD_4 sec-Butanol-2[D] bereitet und mit Benzyljodid in Benzyl-sec-butyl-2[D]-äther (III) übergeführt. Bei dessen mit Butyllithium induzierten Umlagerung wird das Deuterium nicht



gegen Wasserstoff ausgetauscht. Unter Berücksichtigung einer früheren Arbeit, wonach bei der Umlagerung des optisch aktiven Lithium-benzyl-sec-butyl-äthers zu rd. 80 % Racemisierung eintritt, wird ein Umlagerungsschemismus postuliert. / *Liebigs Ann. Chem.* 654, 27 (1962) / -Sk. [Rd 272]

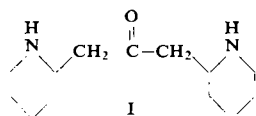
Dimethylacetamid – ein Halluzination hervorrufendes Agens – wurde von *A. J. Weiss, E. L. Mancall, J. A. Koltes, J. C. White und L. G. Jackson* getestet. Dimethylacetamid, (I), das in Tierexperimenten Antitumorwirkung zeigte, konnte an Patienten bei Gaben von 400 mg/kg Körpergewicht (3 Tage und mehr) psychische Störungen, wie sie bei Verabreichung von Lysergsäure oder Mescaline auftreten, auslösen. Dosen von 200–300 mg/kg wurden vertragen. Bei höheren Dosen traten Depression, Lethargie, gelegentlich Konfusion und Desorientierung, bei 9 von 13 Patienten auffallende Halluzinationen (vorwiegend visuelle, aber auch akustische) und Wahnvorstellungen auf. 7 Tage nach der letzten I-Gabe verhielten sich die Patienten normal. 5 von 15 Patienten verstarben während oder bald nach Beendigung der Therapie. Klinische und elektroencephalographische Beobachtungen zeigten reversible Abnormalitäten. Pathologisch ließen sich keine signifikanten Änderungen am Gehirn nachweisen. / *Science (Washington)* 136, 151 (1962) / -De. [Rd 251]

Petunosid, ein acyliertes Flavon, haben *L. Birkhofer und C. Kaiser* aus Petunien durch Extraktion mit 90-proz. Methanol und Verteilung mit Wasser/Methanol (Polyamid-Säule) und Extraktion des Eindampfrückstandes mit Essigester/Äthanol (8:2) gewonnen. Petunosid (I), $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{O}_{19} \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$, bildet hellgelbe Nadeln vom Fp 201–203°C. Vorsichtige saure Hydrolyse liefert zwei Zuckerester, die alkalisch in Ferulasäure und



Sophorose wie Glucose gespalten werden. I konnte als Kämpferol-3-β-(feruloyl)-sophorosid identifiziert werden. / *Z. Naturforsch.* 17b, 279 (1962) / -De. [Rd 245]

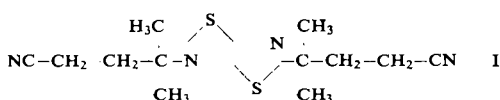
Über Konstitution und Synthese von Anaferin, einem neuen Alkaloid aus der Wurzel von *Withania somnifera* Dunal, berichten A. Rother, J. M. Bobbitt und A. E. Schwarting. Anaferin-dihydrochlorid, Fp = 222,5–223,5 °C, wurde aus einem alkoholischen Extrakt mittels Ionenaustauschchromatographie und Craig-Verteilung isoliert (freie Base: Kp_{0,01} = 55 °C, hygroskopisches Öl). Auf Grund von IR- und Massenspektrum sowie der Bildung eines N,N'-Diacetyl-Derivates und



in Verbindung mit biogenetischen Überlegungen kommt dem Alkaloid Konstitution I zu. Sie wurde durch Synthese der Verbindung, ausgehend von Chlorameisensäure und 2-Picolyl-Li, bestätigt. Anaferin ist optisch inaktiv, wobei noch unbekannt ist, ob die *meso*- oder *dl*-Form vorliegt. / Chem. and Ind. 1962, 654 / Ma. [Rd 261]

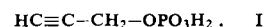
N-substituierte Bis-acetamide, hochwirksame Lokalanästhetica, stellten J. Seifter, J. M. Glassman und G. M. Hudyma dar. Oxethazain (N,N-Bis-(N-methyl-N-phenyl-tert.butyl-acetamido)-β-hydroxyäthylamin-HCl) und mehrere Derivate sind weitaus stärker wirksam als Cocain, Procain, Lidocain, Dibucain u.a. Lokalanästhetica. Sie sind bei örtlicher Anwendung an der Cornea, auf der Haut und intraspinal wirksam, besitzen eine große therapeutische Breite bei intragastrischer Verabreichung (gut bei allen Magenschmerzen). Die Verbindungen sind als schwache Basen auch gegenüber Magensäure beständig. / Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 109, 664 (1962) / -De. [Rd 243]

Thiazolo(5,4-d)-thiazole, neue Hypnotica, fanden H. T. Fikrat und J. F. Oneto. Das 1,1-Dimethyl-3-cyanopropyl-Derivat (I) erzeugt an Mäusen, Ratten, Meerschweinchen und Hunden bei Gaben von 2–200 mg/kg innerhalb 15–30 min Schlaf für 2 bis 3 Stunden, ohne vorhergehende Excitationsphase, bei normalem Schlafencephalogramm. Die LD₅₀ liegt



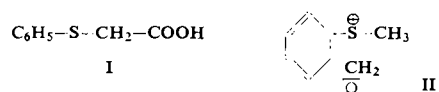
bei allen Tieren oberhalb 1250 mg/kg. I, C₁₆H₂₀N₄S₂, Fp = 109–111 °C besitzt hochselektive Wirkung allein auf das Schlafzentrum. / J. Pharm. Sci. 51, 527 (1962) / -De. [Rd 244]

Echte alkalische Hydrolyse einer Monoalkylphosphorsäure unter Spaltung der P-O-Bindung wiesen E. Cherbuliez, H. Dahn, H. Moll, H. Probst und J. Rabinowitz an der Propargylphosphorsäure (I) nach, die unter Verwendung von H₂¹⁸O in 1 n NaOH bei 100 °C hydrolysiert wurde

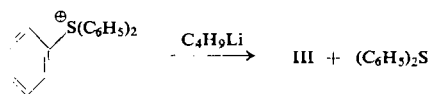


Das ¹⁸O wurde im gebildeten Phosphat gefunden. Andere unter diesem Gesichtspunkt untersuchte Alkylphosphorsäuren sind ziemlich alkalistabil, oder erleiden im Falle einer Aktivierung der Nachbarwasserstoffatome eine α,β-Eliminierung, die gewöhnlich rascher verläuft, als die Hydrolyse. Soweit eine Verallgemeinerung auf die alkalische Hydrolyse von Monoalkylphosphorsäuren möglich ist, erlaubt es die Methode, zwischen β-Eliminierung und echter Hydrolyse zu unterscheiden. / Helv. chim. Acta 45, 1075 (1962) / -Bs. [Rd 299]

Die Reaktion von Dehydrobenzol mit Thioäthern studierten V. Franzen, H.-I. Joschek und C. Mertz. Dehydrobenzol, aus o-Chlorbrombenzol mit Butyl-lithium dargestellt, gibt mit Dimethylsulfid bei anschließender Carboxylierung S-Phenylthioglykolsäure (I), wenn man einen Überschuß an Butyl-lithium verwendet. Mit einem Äquiv. Butyl-lithium entstehen Methyl-phenyl-sulfid (75 %) und Polymethylen. Offenbar wird das intermediär auftretende Ylid II durch Butyl-lithium stabilisiert. Das Polymethylen bildet sich nicht über



freies Methylen; es gelang nicht, das CH₂ durch eine Abfangreaktion nachzuweisen. Mit Diäthylsulfid liefert Dehydrobenzol (III) Äthylen und Phenyl-äthyl-sulfid; mit Diphenylsulfid reagiert es in Anwesenheit einer metallorganischen



Base nicht zu einem Ylid, sondern lagert die metallorganische Verbindung an. Umgekehrt entstehen aus Triphenylsulfonium-bromid und Butyl-lithium Dehydrobenzol und Diphenylsulfid. / Liebigs Ann. Chem. 654, 82 (1962) / -Sk. [Rd 300]

LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

Die nachfolgende Besprechung beschließt das in Heft 11 [1] dieser Zeitschrift begonnene und in den Heften 12 [2] und 14 [3] fortgesetzte Referat über neu erschienene Gmelin-Lieferungen mit einem Bericht über die drei Bände des Jahres 1961.

System-Nr. 60: Kupfer. Teil B, Lieferung 2 (Verbindungen Kupfer-Bor bis Kupfer-Wismut), 1961. XLI, 352 Seiten mit 38 Abb., Ganzleinen [4] DM 231.-. Bearbeitet von Olga An-

[1] Angew. Chem. 74, 393 (1962).

[2] Angew. Chem. 74, 439 (1962).

[3] Angew. Chem. 74, 518 (1962).

[4] Die Gmelin-Bände werden von dieser Lieferung ab nicht mehr kartoniert angeboten.

gern, M. Atterer, H. Balters, K.-Chr. Buschbeck, R. Gagarin, Emma Haller, Erna Hoffmann, K. Holzapfel, Ellen v. Lind-einer-Schön, Ph. Stiess, K. Swars.

Mit dieser Lieferung Kupfer B 2 (352 Seiten mit 38 Abb.) wird die drei Jahre zuvor (1958) erschienene und in dieser Zeitschrift bereits besprochene [1] Lieferung Kupfer B 1 fortgesetzt. Sie behandelt die Verbindungen des Kupfers mit den Elementen Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

Den Hauptraum der Lieferung (über 70 % des Textes) beanspruchen die Verbindungen des Kupfers mit Kohlenstoff (252 Seiten). Das Kapitel beginnt mit einem Abschnitt über Kupferacetylenide (17 Seiten) und geht dann nach einer kurzen Erörterung der angeblichen Existenz eines Kupfercarbonyls (1 Seite) zu den Kupfercarbonaten (16 Seiten) über, bei denen insbesondere auf die basischen Kupfer(II)-carbonate 2 CuCO₃·Cu(OH)₂ (Azurit) und CuCO₃·Cu(OH)₂ (Malachit) eingegangen wird. Das anschließende umfangreiche Kapitel über Kupfersalze organischer Säuren (185 Seiten) berücksichtigt aliphatische und aromatische Mono-, Di- und