

Teilchen im Augenblick der Reaktion im Singulett-Zustand vorliegen. Es wurden Cyclopropanisierungsreaktionen mit Dimethylmercapto-diazomethan, $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{N}_2$, diskutiert, bei denen möglicherweise Dimethylmercapto-carben vorkommt. [VB 653]

Liebig zum Plan seiner Berufung nach Wien

Maria Habacher, Wien

Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik
am 10. Oktober 1962 in Bad Driburg/Westf.

Bei der Durchsicht und Neuordnung der Handschriftensammlung des Technischen Museums in Wien fanden sich im Nachlaß des *Karl Frhrn. von Reichenbach*, des Chemikers und Berg- und Hüttenfachmannes, der Anfang der 30er Jahre des 19. Jahrhunderts das Kreosot und Paraffin entdeckt hatte, 39 Briefe *Justus von Liebig's* aus den Jahren 1831 bis 1848, einem Zeitabschnitt, in dem beide Gelehrte in Freundschaft einander verbunden waren.

1840/41 tritt dabei eine Episode im Leben *Liebig's*, der Plan einer Berufung nach Wien, stärker hervor. Diese Tatsache ist *Liebig's* Biographen bekannt, wird meist aber nur kurz erwähnt. Selbst die Darstellung *Volhards*, des Verfassers der ausführlichsten *Liebig*-Biographie, kann nicht als absolut be-

friedigend angesehen werden, wenn man den Ablauf der Stellungnahme *Liebig's* selbst damit vergleicht. An Hand des Gesamtbriefwechsels, die Briefe *Reichenbach's* liegen in der Bayerischen Staatsbibliothek, und einiger anderer Briefe und Nachrichten wurde versucht, über die Berufungspläne ausführlicher zu berichten als es bisher möglich war.

Als Tatsache bleibt bestehen, daß die geplante Berufung *Liebig's* nach Wien zu keinem offiziellen Schritt der österreichischen Regierung führte, sondern über das Stadium der Vorverhandlungen nicht hinausgelangte. Dieser Situation entsprechend hat sich ergeben, daß das Haus-, Hof- und Staatsarchiv Wien in seinen Beständen zu dieser Frage kein Material besitzt, obwohl der Staats- und Konferenzminister Graf *Kolowrat* sich mit dieser Frage befaßt und auch der Staatskanzler *Fürst Metternich* dabei seinen Einfluß geltend gemacht hat. Die Stellung, die man *Liebig* schaffen wollte, sollte eine ganz unabhängige sein und außerhalb des Universitätsbereiches liegen. Man beabsichtigte, an der Hofkammer in Münz- und Bergwesen für *Liebig* ein chemisches Forschungsinstitut zu errichten, an dem auch eine bestimmte Anzahl Studierender Aufnahme und Ausbildung erhalten sollte; aber vielleicht war gerade dieses Vorhaben mit ein Grund des Zögerns und der Ablehnung *Liebig's*, der offenbar befürchtete, seinen beachtlichen Wirkungskreis mit einer stattlichen Zahl von Schülern im Rahmen der Universität, wie sie ihm in Gießen sich darbot, zu verlieren und seine einflußreiche Stellung etwa gegen einen ihm unbedeutend erscheinenden Wirkungskreis einzutauschen. [VB 646]

RUNDSCHAU

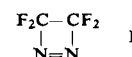
Die chinesische Alchemie ist nach *M. Yosida* im Taoismus begründet; ihre Anhänger sind als Nachfolger des im 6. Jahrh. v. Chr. lebenden Taoisten *Lao-Tsu* zu betrachten. Unter den fünf Richtungen des Taoismus – der Morallehre, der Magie durch Alchemie, durch Nahrungsmittel bzw. durch Zeichen und Symbole sowie der (später hinzugekommenen) Philosophie – ist es die zweite und dritte, die alchemistische Probleme wie die Verlängerung des Lebens oder die Unsterblichkeit und die Transmutation der Metalle behandelte. Grundlage dahingehender Versuche war das dualistische Prinzip des *Yin* und *Yang*, des Negativen (Weiblichen) und Positiven (Männlichen), sowie die Lehre der fünf Elemente (Holz, Feuer, Erde, Metalle und Wasser). Auch die chinesischen Alchemisten kannten den Stein der Weisen, „Tan“, der in der Sung-Dynastie (11. Jahrh.) offiziell in der Medizin verwendet wurde. Trotz der mehrfach hervorgehobenen gemeinsamen Züge in der alexandrinischen und chinesischen Alchemie benutzte letztere doch unterschiedliche Destillationsmethoden. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 7L / –Ru. [Rd 364]

Silicium-32 stellte *D. Geithoff* durch die Kernreaktion $^{30}\text{Si}(\text{t,p})^{32}\text{Si}$ her. Die Reaktion ist exotherm ($Q = 7,42$ MeV) und besitzt eine Schwellenenergie von 3,25 MeV. Zur Erzeugung von Tritonen diente die Reaktion $^6\text{Li}(\text{n,t})^4\text{He}$. Wegen der geringen Reichweite der Tritonen wurden Targetmaterial und Tritonenquelle zu einer chemischen Verbindung vereinigt: Lithiumsilicid Li_2Si wurde 24 d bei einem Neutronenfluß von $1,9 \cdot 10^{13}$ n/cm²·sec im Reaktor bestrahlt. Die Aufarbeitung begann 7 Monate nach Bestrahlungsende (^{31}Si war inzwischen zerfallen); hierzu wurde die Probe mit CaF_2 und H_2SO_4 erhitzt, SiF_4 überdestilliert und das Si mit NH_3 als Kieselsäure gefällt. Wiederholung dieser Operation ergab ein reines Produkt, das zu SiO_2 verglüht und gemessen wurde. ^{32}Si ist ein β -Strahler und läßt sich daher leicht durch seine Tochter ^{32}P identifizieren. Die Halbwertszeit ergab sich zu 650 a. / Radiochim. Acta 1, 3 (1962) / –Ko. [Rd 362]

Die Kristallstruktur des Rheniumberyllids ReBe_{22} untersuchten *D. E. Sands*, *Q. C. Johnson*, *A. Zalkin*, *O. H. Krikorian* und *K. L. Kromholtz* röntgenographisch. Zur Gewinnung von Einkristallen wurde ein Gemisch von Re- und Be-Pulver (Be

im Überschuß) im BeO -Tiegel unter Argon auf 1650°C erhitzt. Nach Zerkleinerung der erkalteten Probe konnten Einkristalle ausgelesen werden. ReBe_{22} kristallisiert kubisch-flächenzentriert, Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}-\text{O}_h^2$, $a = 11,561$ Å, 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Re-Atom besitzt 16 Be-Nachbarn im Abstand 2,50–2,53 Å. Vier Typen Be-Atome sind vorhanden: Be_1 besitzt 2 Re-Nachbarn in 2,50 Å und 12 Be-Nachbarn in 2,46 Å, Be_2 und Be_3 haben je 12 Be-Nachbarn zwischen 2,05 und 2,29 Å, und Be_4 besitzt 1 Re-Nachbar in 2,53 Å und 11 Be-Nachbarn in 2,13–2,46 Å. / Acta crystallogr. (Copenhagen) 15, 832 (1962) / –Ko. [Rd 361]

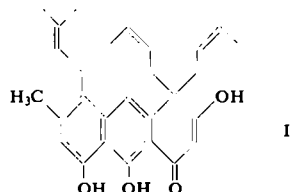
Fluorierung von Dicyan mit AgF_2 bei $105\text{--}115^\circ\text{C}$ liefert nach *H. J. Emeléus* und *G. L. Hurst* 3,3,4,4-Tetrafluor-1,2-diazadelta^{1,2}-cyclobuten (I) als Hauptprodukt (ca. 90 %). I, $K_p -36^\circ\text{C}$, ist ein farbloses Gas, dessen Struktur durch IR- und ^{19}F -Kernresonanzmessungen gestützt wird. Oberhalb 150°C



zerfällt I unter Bildung von N_2 , C_2F_4 , Perfluorocyclobutan und wenig Polytetrafluoräthylen. Mit Cl_2 bei 200°C entstehen N_2 und 1,2-Dichlor-tetrafluoräthan. In zwei Fällen detonierte die Verbindung bereits bei Zimmertemperatur. / J. chem. Soc. (London) 1962, 3276 / –Ko. [Rd 352]

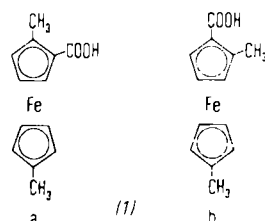
Zink-acetylide synthetisierten *R. Nast*, *O. Künzel* und *R. Müller*. Die Reaktion von Zn-Diphenyl mit Phenylacetylen (1:2) in Äther gibt Zn-Bis-phenylacetylid, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Ausbeute 80 %. Es bildet in flüssigem NH_3 ein farbloses, kristallines Diammoniakat, $\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Umsetzung im Molverhältnis 1:1 führt zu Phenyl-Zn-phenylacetylid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$, $\text{Fp } 132,5\text{--}133,5^\circ\text{C}$ (Zers.), ca. 80 % Ausbeute. In Äther wie in flüssigem NH_3 dismutiert die Verbindung zu Zn-Diphenyl und Zn-Bis-phenylacetylid. Zn-Amid, suspendiert in flüssigem NH_3 , gibt mit Acetylen das kristalline Diammoniakat von Zn-Diäthynyl, $\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, das leicht in flüssigem NH_3 löslich ist (Nichtelektrolyt). Die IR-Spektren zeigen die zu erwartende $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenz. / Chem. Ber. 95, 2155 (1962) / –Ma. [Rd 357]

Die kristallographische Strukturbestimmung des Farbstoffes Harunganin gelang G. H. Stout, R. A. Alden, J. Kraut und D. F. High. Das aus der Rinde von *Harungana madagascariensis* (*Guttiferae*) isolierte orangefarbene phenolische Pigment Harunganin, I, $C_{29}H_{34}O_4$ wurde durch langsame Kristallisation aus Methylenchlorid/Cyclohexan als Einkristall gezüchtet; monokline Nadeln, $a = 32,90 \text{ \AA}$, $b = 9,30 \text{ \AA}$, $c = 17,80 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ 17'$. Die systematische Extinktion weist auf Cc oder C2/c-Gruppe hin, die Dichte (1,150) zeigt das Vorhandensein von 8 Molekeln des Molgew. 464 an, was auf



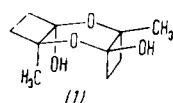
die exakte Formel $C_{30}H_{36}O_4$ (460,6) deutet. Durch dreidimensionale Fourier-Untersuchung konnte der Substanz Formel I zugeschrieben werden. Die höchst ungewöhnliche Struktur von I findet im Hypericin eine verwandte Struktur, da beide auf Emodin-artige Ringverbindungen zurückgeführt werden können. / J. Amer. chem. Soc. 84, 2653 (1962) / -De. [Rd 325]

Die Aufspaltung der 1,1'-Dimethylferrocen-2-carbonsäure (I) in ihre optischen Antipoden a und b beschrieben L. Westman und K. L. Rinehart jr. In einer neuen Darstellungsmethode für (I) wurde 1,1'-Dimethylferrocen mit Li-Butyl metalliert und carboxyliert. Die Abtrennung der isomeren 1,1'-Dimethylferrocen-3-carbonsäure gelang nach Überführung in die p-Brombenzylester durch Chromatographie an Al_2O_3 . Nach



der Verseifung wurde das Racemat (I) ($F_p = 108-109,5^\circ C$) in wäßrig alkoholischer Lösung mit Alkaloidlösungen versetzt. Die schwerlöslichen Salze wurden mehrmals in Wasser/Äthanol fraktioniert kristallisiert. Cinchonidin und Chinidin lieferten die besten Ergebnisse. Durch Ansäuern wurde aus der Cinchonidin-Fällung (I) (+), $F_p = 119-121^\circ C$, $[\alpha]_D^{25}$ (c 0,8, $CHCl_3$) $+ 37,5 \pm 1,5^\circ$; aus der Chinidin-Fällung (I) (-), $F_p = 119-121^\circ C$, $[\alpha]_D^{25}$ (c 0,8, $CHCl_3$) $- 36 \pm 1^\circ C$ erhalten. / Acta chem. Scand. 16, 1199 (1962) / -Br. [Rd 355]

Die Photochemie einiger 1,2-Diketone untersuchten W. H. Urry, D. J. Trecker und D. A. Winey. Durch Belichtung von 1,2-Cyclodecandion in Benzol (Pyrex-Gefäß, G. E. sunlamp) erhielten sie 1-Hydroxybicyclo[6.2.0]decan-10-on in 74 % Ausbeute, das teilweise in Cyclooctanon (9 %) und Keten (bei H_2O -Zusatz als Essigsäure isoliert) überging. Analog lieferte 2,3-Pentandion 2-Hydroxy-2-methyl-cyclobutanon (49 %), das beim Stehen zum Dioxanderivat I dimerisierte.

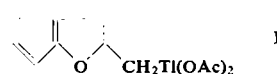


Am 4,5-Octandion wurde gezeigt, daß die Reaktion durch Benzophenon (II) (Molverhältnis 1:1, 366 nm) sensibilisiert wird. Der gaschromatographisch bestimmte Umsatz zu 2-

Hydroxy-3-methyl-2-propyl-cyclobutanon betrug ohne II 60 %, in Gegenwart von II dagegen 97 %. Benzpinakon entstand nicht. / Tetrahedron Letters No. 14, 609 (1962) / -Ku. [Rd 365]

α -Hydroxyperoxyde von Ketonen und Estern sind nach H. R. Gersmann, H. J. W. Nieuwenhuis und A. F. Bickel durch Autoxydation in alkalischem Medium in hohen Ausbeuten erhältlich, wenn man mit Kalium-tert.-butoxyd in Äthylenglykol-dimethyläther oder tert.-Butanol/Äthylenglykoldimethyläther arbeitet. Die Reaktion verläuft schon bei tiefen Temperaturen (-5° bis $-75^\circ C$) sehr schnell und die α -Hydroxyperoxyde lassen sich gut isolieren. Die Verbindungen der Ester können zu α -Hydroxysäureestern weiterverarbeitet werden. / Proc. chem. Soc. 1962, 279 / -De. [Rd 328]

Über Oxydationen organischer Verbindungen mit $Tl(III)$ -Acetat berichtet H.-J. Karbe. Ein Vergleich der Reaktion von $Pb(IV)$ -Acetat, $Tl(III)$ -Acetat und $Hg(II)$ -Acetat mit Olefinen, Cyclohexanon, Diphenyl-Hg, Glykolen und Methanol zeigte, daß $Tl(III)$ -Acetat in seiner Wirkung zwischen den beiden anderen Acetaten steht. Cyclohexen liefert mit Tl -Triacetat in Methanol Cyclopentyl-formaldehyddimethylacetal (62 % Ausbeute), in Eisessig Cyclohexandiol-diacetat und Cyclopentyl-formaldehyddiacetat (2:3) (35-50 % Gesamtausbeute). Styrol gibt in Methanol Phenylacetaldehyddimethylacetal, in Eisessig Phenylglykol-diacetat (71 %). Isobutylen liefert vorwiegend Isobutylenglykol-diacetat (27 %), daneben Isobutanolacetat (5 %). Aus o-Allylphenol entsteht



die Tl -Verbindung I, die beim Erwärmen in Eisessig α -Acetoxy-methylcumaran bildet. Es wurden 2 Tl -haltige Zwischenstufen isoliert, die mit den früher postulierten Pb -haltigen Zwischenstufen der $Pb(IV)$ -Acetat-Oxydation übereinstimmen (z. B. $C_6H_5-CH(OCH_3)-CH_2Tl(OAc)_2$ aus Styrol). / Liebigs Ann. Chem. 656, 204 (1962) / -Ma. [Rd 359]

Die Dünnschichtchromatographie auf Polyamid-Schichten eignet sich nach K. T. Wang zur Trennung von Phenolen, Phenolcarbonsäuren und Tropolon-Derivaten. Die Schichten werden hergestellt, indem man auf Glasplatten (18-25 cm) 35 ml einer Lösung von 60 g Poly- ϵ -caprolactam in 300 ml 80-proz. Ameisensäure aufbringt und die Lösung über Nacht bei $30^\circ C$ eintrocknen läßt. Anschließend vertreibt man restliche Ameisensäure durch Erhitzen auf $100^\circ C$ (20 min). Die fertige Platte trägt eine 0,055 cm dicke Polycaprolactamschicht. Zur Chromatographie von Phenolen eignen sich als Fließmittel besonders Äthylacetat, Chloroform und Benzol, daneben Cyclohexan und n-Hexan. Phenolcarbonsäuren werden am besten durch Äthylacetat/Essigsäure = 95:5, Tropolon-Derivate durch essigsäure-haltiges Cyclohexan entwickelt. / J. Chinese chem. Soc., Ser. II 8, 241 (1961) / -Ko. [Rd 360]

Der Einfluß der Sexualhormone auf die Cholesterin-Biosynthese wurde von Yu Min Chen an Albino-Rattenstämmen untersucht, wozu die Tiere mit Kontrolldiät, 15 % Baumwollsaamenöl enthaltend (I), einer 1 % Cholesterin-haltigen Diät (II) und fettfreier Diät (III), gefüttert wurden. Bei I hatten männliche Tiere eine wesentlich größere Cholesterinbiosynthese-Rate als weibliche Tiere; bei beiden Geschlechtern wurde diese durch Gonadectomie stark verringert. Bei Verabreichung der Diäten II und III war die Biosynthese von Cholesterin am stärksten herabgesetzt, so daß Gonadectomie keinen merklichen Einfluß mehr hatte. Sexualhormone (Östadiolbenzoat und Testosteronpropionat) verstärken die Biosynthese in der Leber, was als Folge der primären Wirkung, der Herabsetzung des Leber-Cholesterinspiegels nach verschiedenen Mechanismen, zu werten ist. / J. Chinese chem. Soc. 9, Serie II, 76 (1962) / -De. [Rd 356]