

Form der Bestandteile der Empfindlichkeitszentren enthalten. Dadurch wird die freie Oberflächenenthalpie der Keime stark erniedrigt, und die Keime sind so vor äußeren Angriffen geschützt.

[Photographisches Kolloquium der ETH Zürich, am 8. Februar 1968]

[VB 151]

Photolyse und Radiolyse des Kohlenmonoxids in gasförmiger, flüssiger und fester Phase bei 298°K, 77°K und 20,4°K

Von W. Groth^[*]

In Gasphase bei Raumtemperatur wird CO durch Lichtquanten (Kr- und Xe-Resonanzwellenlängen, J-Linie bei 2062 Å, Hg-Sensibilisierung) oder γ -Strahlen zunächst in den $\frac{3}{2}\text{II}$ -Zustand angeregt und reagiert mit CO im Grundzustand zu CO_2 und C_3O_2 . Die Anregung des A III-Zustandes und von Triplettzuständen des CO durch die Kr- und Xe-

[*] Prof. Dr. W. Groth
Institut für Physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

Resonanzwellenlänge ist durch Fluoreszenzuntersuchungen nachzuweisen.

Reines flüssiges CO wird von der 2062-Å-J-Linie nicht zerstellt. In CO/CH₄-Mischungen entstehen über angeregte CO-Moleküle Äthan und Acetaldehyd.

Bei der γ -Radiolyse von CO läßt sich durch Zusatz von Edelgasen zeigen, daß nicht Ionenreaktionen, sondern elektronisch angeregte CO-Moleküle eine wesentliche Rolle beim Primärprozeß spielen. Die Druckabhängigkeit des $G(\text{CO}_2)$ -Wertes ist ebenfalls durch angeregte CO-Moleküle, die in einen anderen Anregungszustand übergehen können, zu erklären.

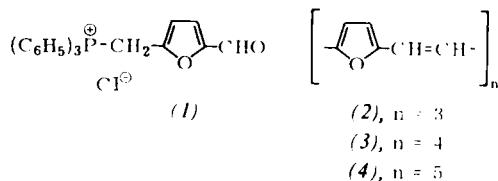
In reinem flüssigem CO bei 77°K wird bei der γ -Radiolyse CO_2 mit einem G(CO_2)-Wert von 0,22, aber kein Kohlenstoffsuboxid gebildet. In CO/ CH_4 -Mischungen entstehen außer CO_2 und C_3O_2 Aldehyde, Keten, Äthan und Acetylen, deren Bildungsmechanismen mit Hilfe der Isotopentechnik aufgeklärt werden konnten. In Mischungen von CO und O_2 entstehen in flüssiger Phase (77°K) CO_2 , C_3O_2 und O_3 , in fester Phase (20,4°K) nur CO_2 und O_3 . Die Abhängigkeit der G-Werte von CO_2 , C_3O_2 und O_3 wird in flüssiger Phase durch die Annahme verschiedener angeregter Zustände des CO (A¹III, höhere Tripletzustände, ^3_aII), in fester Phase durch die intermediäre Bildung von CO_3 erklärt.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 15. Februar 1968]

[VB 155]

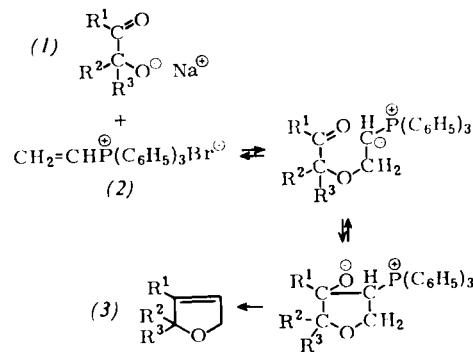
RUNDSCHAU

Eine Synthese für Annulen-Polyoxide aus Saccharose gibt J. A. Elix an. Das aus Saccharose mit HCl bequem zugängliche 5-Chlormethylfurfurol liefert mit Triphenylphosphin in Benzol das Phosphoniumsalz (1), $F_p = 228\text{--}230^\circ\text{C}$. Langsame Zugabe von LiOC_2H_5 zur Lösung des Salzes in DMF führt durch Wittig-Reaktion, vermutlich über ein Ylid, zu einem Gemisch, aus dem durch Al_2O_3 -Chromatographie folgende Annulen-Polyoxide isoliert werden konnten: 1,4;7,10;13,16-Triepoxy-[18]annulen (2), rote Platten, 0,07% Ausbeute; zwei Isomere von 1,4;7,10;13,16;19,22-Tetraepoxy-[24]annulen (3), $F_p = 216\text{--}217^\circ\text{C}$, schwarzviolette Prismen, 0,7%.



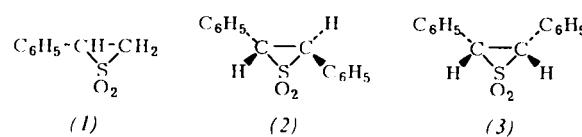
und $F_p = 269-270^\circ\text{C}$, violette Prismen, 0,8 %; zwei Isomere von 1,4:7,10:13,16:19,22:25,28-Pentaepoxy-[30]annulen (4), $F_p = 218-220^\circ\text{C}$, tiefrote bis schwarze Prismen, 0,4 %, und $F_p = 192-194^\circ\text{C}$, tiefrote Nadeln, 0,15 %. / Chem. Commun. 1968, 343 / -Ma. [Rd 848]

Eine allgemeine Synthese von 2,5-Dihydrofuranen (3) geben E. E. Schweizer und J. G. Liehr an. Das Na-Salz von α -Hydroxyketonen (1) wird in DMF mit Vinyltriphenylphosphoniumbromid (2) bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen



umgesetzt und das Gemisch mit Wasser zersetzt. Die Ausbeuten hängen stark von der Reinheit der Ausgangsverbindungen ab. / J. org. Chemistry 33, 583 (1968) / —Ma. [Rd 846]

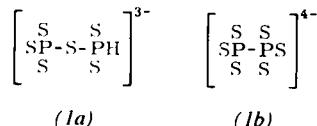
Die Zersetzung der Thiiran-1,1-dioxide (Episulfone)(1)-(3) bei Zimmertemperatur untersuchten F. G. Bordwell, J. M. Williams jr., E. B. Hoyt jr. und B. B. Jarvis. (1)-(3) zersetzen sich nach der ersten Ordnung zu Styrol bzw. Stilben und SO₂. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels ab. Die solvolytische Zersetzung



Aminotransferase-Aktivität von thermisch hergestelltem P_1 -Lysin (1) fanden G. Kramptz, S. Baars-Diehl, W. Hass und T. Nakashima. (1) katalysiert die Übertragung von Amino- gruppen des Harnstoffs auf α -Ketoglutsäure in Gegenwart von Cu-Ionen (pH-Optimum: 7,0). Die Transaminierungs- reaktion gehorcht der Michaelis-Menten-Kinetik. Depolymerisation von (1) zieht Verlust der Aminotransferase-Aktivität nach sich. Die Ergebnisse tragen zur Klärung bei, wie unter präbiologischen Bedingungen die ersten Enzyme entstanden sein können. / Experientia 24, 140 (1968) / -Ma [Rd 849]

von (2) und (3) ist stereospezifisch. In Gegenwart von Methoxid (schnellere Zersetzung) wird aber aus (2) und aus (3) *trans*-Stilben gebildet. Deuteriumaustauschexperimente zeigten, daß sich (3) erst in (2) umlagert und anschließend langsam unter Mitwirkung des Methoxidions zerfällt. Die Reaktion soll über Diradikale verlaufen. / J. Amer. chem. Soc. 90, 429 (1968) / —Kr. [Rd 841]

Natriumhexathiophosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ein Salz einer neuen Säure des Phosphors, stellte H. Falius aus Na_2S -Lösung durch Zutropfen von PCl_3 in einem offenen Gefäß her (farblose, doppelbrechende, monokline Kristalle; $a = 20,3$, $b = 7,1$, $c = 23,3 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dem Anion könnte die Struktur (1a) oder (1b) zukommen; da es mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ zum schwefelfreien Hypophosphat, mit $\text{Br}_2/\text{NaHCO}_3$



zum Diphosphat(V) reagiert, muß (1b) vorliegen. Im NMR-Spektrum erscheint übereinstimmend damit nur ein einziges Signal. Das Ion ist in wässriger Lösung recht stabil; es gibt mit mehreren Schwermetallionen farbige Niederschläge. / Z. anorg. allg. Chem. 356, 189 (1968) / —Kr. [Rd 871]

LITERATUR

Praktikum der qualitativen Analyse. Von M. Becke-Goehring und J. Weiß. Theodor Steinkopff, Dresden 1966. 1. Aufl., X, 122 S., 10 Abb., DM 10.70.

Das „Praktikum der qualitativen Analyse“ ist die Fortführung der durch 28 Auflagen bewährten „Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse“ von Medicus/Goehring. Bei der vorliegenden Neubearbeitung wurde die knappe Darstellung beibehalten.

Die einzelnen Elemente und ihre charakteristischen Reaktionen werden in der Reihenfolge der Gruppen des klassischen analytischen Trennungsganges besprochen. Auf organische Spezialreagentien wird bis auf einige Ausnahmen verzichtet.

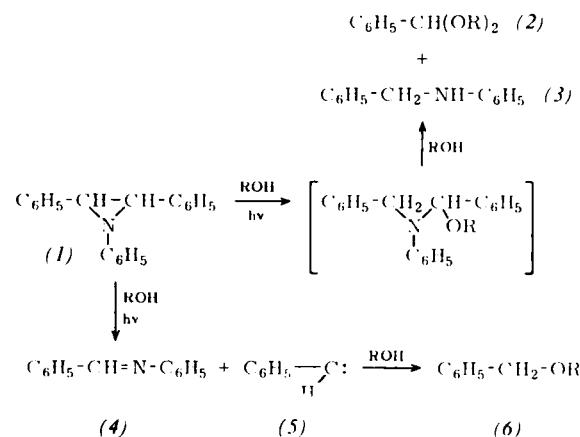
Die Trennungsgänge für Kationen und Anionen sind in tabellarischer Form zusammengestellt. Ergänzende Kapitel zu den einzelnen Gruppen weisen auf Besonderheiten hin und machen auf Fehlermöglichkeiten aufmerksam. Da offenbar auch im Rahmen dieses kleinen Buches nicht auf die Makarbeitsweise verzichtet werden sollte, sind der Halbmikroarbeitstechnik nur kurze Abschnitte gewidmet. Durch die gesonderte Besprechung einiger seltener Elemente gewinnen die Trennungsschemata an Übersichtlichkeit. Andererseits dürfte die Darstellung für den Studierenden mit Chemie als Hauptfach zu knapp und die Mitbenutzung umfangreicher einschlägiger Werke unerlässlich sein. Das gilt besonders, weil fast ganz auf die Behandlung der theoretischen Grundlagen verzichtet wird.

Wegen des klaren Aufbaus und der Übersichtlichkeit der Darstellung kann das Buch insbesondere den Nebenfächlern empfohlen werden. E. Blasius [NB 700]

Industrial Toxicology. Von E. R. Plunkett. Chemical Publishing Co., New York. 1. Aufl. 1966. VIII, 448 S., geb. \$ 16.50.

Der Autor hat den Versuch unternommen, die Gesundheitsgefährden durch die seiner Meinung nach wichtigsten Chemikalien, Arzneimittel und Insektizide „für Chemiker, Betriebs-

Die Photochemie von 1,2,3-Triphenylaziridin (1) untersuchten H. Nozaki, S. Fujita und R. Noyori. UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} = 239 \text{ nm}$) in alkoholischen Lösungsmitteln bewirkt einen neuen Typ alkoholischer Spaltung des Aziridin-Ringes unter Bildung von Benzaldehydacetalen (2) und *N*-Benzylanilin (3).



In Konkurrenz hierzu entstehen durch Fragmentierung Benzylidenanilin (4) und Phenylcarben (5), das mit Alkoholen als Alkylbenzyläther (6) abfangbar ist. Die Photolyse in Cyclohexan führt unter 1,3-Cycloaddition zu 1,2,3-Triphenyloctahydroisoindol (7), das als Gemisch zweier Stereoisomere vorliegt. / Tetrahedron 24, 2193 (1968) / —Ma. [Rd 847]

leiter, Ärzte, Medizinstudenten, Schwestern und Poison Control Centers“ zu beschreiben. Neben der üblichen Bezeichnung in alphabetischer Reihenfolge (von Abrin bis Zirkon) werden die Synonyma, das Aussehen, die Möglichkeiten der beruflichen Exposition, die Schwellenkonzentrationen (Threshold Limit Values), die Toxizität (Absorption, Pathologie, Vergiftungszeichen, diagnostische Möglichkeiten, Behandlungsvorschläge) und Möglichkeiten zur Verhütung von Vergiftungen stichwortartig angegeben.

Dieser an sich lobliche Versuch ist leider völlig mißglückt. Schon die Auswahl der Stoffe ist erstaunlich: Ist die Tatsache, daß Abrin in buddhistischen Rosenkränzen vorkommt, wirklich Grund genug, es aufzuführen? Übrigens sind die einzigen Arzneimittel, die in dem Buch vorkommen, Resorcin, Salicylsäure und Tamarinden!

Falsch ist die Behauptung, heute noch käme gelber Phosphor in Streichhölzern und sogar in Düngemitteln vor! Als Synonym werden für Essigsäure Dichloressigsäure und Trichloressigsäure angeführt. Es wird behauptet, Essigsäure bewirke schwarze Haut und Hyperkeratose, dagegen wird von der hämolytischen Wirkung nichts gesagt. Nach dem Buch wirken fast alle Stoffe „sensibilisierend“, und ein Stoff ist praktisch so gefährlich wie der andere. Bei vielen Stoffen sind Schwellenkonzentrationen angegeben, die aus einer niemals begründeten Zusammenstellung der ICI von 1952 stammen (Acetophenon = 20 ppm; Acetylen = 5000 ppm!). Den Unterschied der Toxizität zwischen Aceton und Acetoncyanhydrin kann man höchstens dadurch ahnen, daß bei Aceton eine Schwellenkonzentration von 1000 ppm angegeben wird, die bei Acetoncyanhydrin nicht steht. Daß aber Acetoncyanhydrin praktisch wie Blausäure wirkt, wurde verschwiegen; es soll sogar eine „Depression des Zentralnervensystems“ und eine „cytotoxic anoxia“ bewirken.

Bei toxischen Stoffen wie Allylalkohol fehlt die typische leberschädigende Wirkung, die dagegen dem relativ harmlosen Amylacetat neben Nierenschädigung nachgesagt wird. Anilin soll depressiv im Herzen, in der glatten Muskulatur und im Zentralnervensystem wirken und gelegentlich intravasculäre