

lassen sich aus dem Vergleich zweier Diagramme ziehen, bei denen der Prüfling um die Strahlenrichtung als Achse um 90° gedreht ist. Nach diesem Verfahren machen sich besonders bemerkbar Grenzen von Entmischungsbereichen, Texturen und mechanische Spannungen. In grobkörnigen Produkten überwiegen die ersten beiden Erscheinungen.

D. STARK, München: Feldemission mit Pd-Spitzen.

Bei der Untersuchung der Feldemission von Pd bereitet die Reinigung der Spitzen von Restgasen Schwierigkeiten, die auf den relativ niedrigen Schmelzpunkt von Pd zurückzuführen sind¹⁾. Bei Rh und Ir genügt Abätzen mit Flußsäure und Reinigen durch Ausheizen. Man kann sich nun bei Pd so helfen, daß man die Pd-Spitzen erst durch hohe Felder oder Ausheizen (12 h auf 520 °C) abbaut, bis nur noch eine homogene Emission zu beobachten ist. Anschließend wird aus einer fremden Quelle, die vorher entgast wurde, Pd aufgedampft. Man erhält einwandfreie Feldemissionsbilder.

W. WAIDELICH, München: Zusammenhang zwischen der Struktur der Silberbromid-Körner und der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen.

Aus Röntgenmessungen (Abhängigkeit der Halbwertsbreite von Debye-Scherrer-Linien vom Braggschen Winkel) an zahlreichen photographischen Emulsionen ergab sich ein stochastischer Zusammenhang zwischen innerem Kornaufbau und Empfindlichkeit: Je höher die Empfindlichkeit, desto kleiner die Größe der kohärenten Bereiche. Das latente Innenbild entsteht demnach hauptsächlich an den Grenzen der kohärenten Gitterbereiche, die nach heutiger Auffassung vorwiegend aus Versetzungslien aufgebaut sind. Im Inneren eines ungestörten AgBr-Gitters ist also kein Platz für ein wachsendes Zentrum des latenten Bildes vorhanden. Dieser Sachverhalt kann durch einen photographischen Test bestätigt werden: Bei getrennter Entwicklung der an der Oberfläche und im Korninneren gebildeten Entwicklungszentren findet man, daß bei hochempfindlichen Emulsionen mit zahlreichen

¹⁾ K. Caspary u. E. Krautz, Z. Metallkunde 49, 3 [1958].

inneren Korngrenzen das Innenbild vergleichsweise viel stärker ausgeprägt ist als bei unempfindlichen Emulsionen, deren Körner wenig Störungen im kristallinen Aufbau zeigen. [VB 74]

GDCh-Ortsverband Saar

am 12. Juni 1958 in Saarbrücken

H. CORDES, Braunschweig: Viscosität und Oberflächenspannung schmelzflüssiger Metalle.

Die experimentelle Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung und der Oberflächenspannung im Bereich der Legierungsreihe des Zweistoffsystems Blei-Zinn führt zu Werten, die eine Besonderheit der Legierung eutektischer Zusammensetzung bereits bei Temperaturen erkennen lassen, die weit über dem Schmelzpunkt liegen. Die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Viscosität wird durch die Theorie des freien Volumens von Eyring in guter Genauigkeit wiedergegeben. Die mangelnde Wiedergabe der Absolutwerte legt eine gewisse Modifikation der Eyringschen Vorstellung nahe. Die große Ähnlichkeit im Temperatur-Viscositätsverhalten der eutektischen Legierung macht die Annahme eines vergleichsweise hohen Ordnungszustandes der eutektischen Schmelze wahrscheinlich. Die Ermittlung der Oberflächenkonzentration an der Komponente mit der kleineren Oberflächenspannung bestätigt den von Bircumshaw gezogenen Schluß, daß die Oberfläche einer flüssigen eutektischen Schmelze bei der eutektischen Temperatur von einer einatomaren Schicht von Blei-Atomen gebildet wird. Die Grenzflächenkonzentration von Blei fällt zu beiden Seiten der eutektischen Konzentration stark ab. Die Folgerungen aus den Viscositätsmessungen werden durch die Messungen der Oberflächenspannung bestätigt.

Die überragende Bedeutung des eutektischen Legierungsanteils in schmelzflüssigen Metallen wird durch eine eingehende Betrachtung des Lötvorganges erkennbar. Die Eigenschaften der kompakten Lote, die Festigkeit der Lotverbindung, das Fließ- und Formfüllungsvermögen u. a. m. werden einheitlich gedeutet.

[VB 67]

Rundschau

Die Verbrennung von Metallen in Sauerstoff zur Erzeugung hoher Temperaturen untersuchten A. V. Grosse und J. B. Conway. Eine Anordnung ähnlich einem Acetylen-Brenner gestattet die getrennte Zufuhr von Metall(pulver) und Sauerstoff. Untersucht wurden Al, Mg, Fe, Mn, Si, Ti, Zr, Ca, Mg/Al-, Ca/Si-, Zr/Si-, Al/Si-Legierungen sowie einige Carbide. Das Metallpulver muß feiner als 200 mesh sein. Metallpulver und Sauerstoff müssen aus der Brenndüse mit einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit austreten (unter Druck), um ein Zurückslagen der Flamme zu verhindern. Die Strömungsgeschwindigkeit hängt von der Partikelgröße ab und beträgt z. B. für Al 4–6 μ 30 m/sec. Flammentemperaturen Al/O₂ > 3500 °K (1 atm), 4400 °K (10 atm); Mg/O₂ < 2800 °K. La, Zr, Hf, Th/O₂ ~ 4800 °K. (Ind. Engng. Chem. 50, 663 [1958]). — Gā. (Rd 250)

Papierchromatographische Trennung von Trithionen versuchte L. Jirousek. Sie gelingt nur auf präpariertem Papier (1. 30 % äthanolische Formamid-Lösung, 2. 20 % petrolätherische Ligroin-(190–210 °C)-Lösung). Mobile Phase: für 1. Petroläther, für 2. 80 % Äthanol. Technik: absteigend, auf Whatman 1, in schmalen, mit Filterpapier ausgekleideten Kammern kleinen Rauminhalt. Die Gefäße müssen mit Lösungsmittel-Dampf völlig gesättigt sein, da die Trithione sich mit dem Lösungsmittel verflüchtigen. Fixierung der Trithion-Flecke mit frischem Eisen(III)-chlorid(10 %)-Eisen(III)-cyanid(1 %)-Gemisch, 1:1. Die blauen Flecke werden mit verd. HCl stabilisiert. Laufgeschwindigkeit für formamid-im-prägniertes Papier 30 cm/100 min. (Naturwissenschaften 45, 211 [1958]). — Gā. (Rd 252)

Die Bestimmung von γ -Mengen Fluorid beschreibt H. M. Nielsen. Zur Anreicherung von Fluorid und Befreiung von störenden Ionen wird an Dowex-1 (Acetat-Form) adsorbiert und Fluorid mit steigenden Mengen Na-Acetat eluiert. Die Farbbildung mit Eriochrome Cyanin R, Zirkonylnitrat-dihydrat und HCl wird colorimetrisch bei 527,5 μ gemessen. Es sind 1 bis 10 γ Fluorid erfassbar. Die Genauigkeit beträgt 5 % der Fluorid-Menge. Die Methode eignet sich zur Bestimmung in tierischen Geweben, Luftproben, usw. (Analytic. Chem. 30, 1009 [1958]). — Ma. (Rd 259)

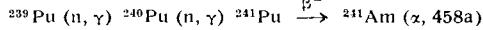
Nitrosonium-bromtetrafluorid, NO(BrF₄), wurde von A. Chrétien und P. Bouy durch Umsetzung von Nitrosylfluorid mit BrF₃ bei 20 °C oder aus NO und BrF₃ erhalten. Die oktaedrisch kristallisierende Verbindung, d = 2,85, reagiert heftig mit kaltem Wasser. Mit SiF₄-Dampf entstehen bei 20 °C BrF₃ und (NO)₂(SiF₆). Die zwischen NO(BrF₄) und K(BrF₄) bestehende enge kristallographische Beziehung spricht für die Existenz des (NO)⁺-Kations. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 246, 2493 [1958]). — Ma. (Rd 260)

Die Kristallstruktur des Azurits, Cu₃(OH)₂(CO₃)₂, haben G. Gatlow und J. Zemann neu bestimmt. Bei der Überprüfung der Brasseurschen Struktur¹⁾ fanden sie Fehler in den Sauerstoff- und Kohlenstoff-Lagen. Die neuen Werte: a = 5,00 Å; b = 5,85 Å; c = 10,35 Å; β = 92°20'; Raumgruppe P2₁/c-C_{2h}; Zellinhalt: Cu₆(OH)₄(CO₃)₄. Die Abstände Cu→O (Carbonat bzw. Hydroxyl) betragen 1,88 bzw. 2,05 Å. Jeder O aus Carbonat gehört auch einem Cu an; die OH verbinden jeweils drei Cu-Atome. O aus Carbonat und Hydroxyl umgeben die Cu-Atome planar quadratisch. (Naturwissenschaften 45, 208 [1958]). — Gā. (Rd 249)

Arsen im Haar. Die radioaktive Aktivierungsanalyse ist für Arsen besonders empfindlich und erlaubt die Bestimmung des Arsen-Gehaltes von Einzelhaaren. In diesem Zusammenhang fanden J. M. A. Lenihan und Mitarb., daß Haare von weiblichen Laborangestellten bis zu 4,2·10⁻³ % As enthielten, während der normale Gehalt bei weniger als 10⁻⁴ % liegt. Es stellte sich schließlich heraus, daß zwei als Haarwaschmittel dienende Präparate Arsen enthielten. Daraus war es beim Waschen der Haare offensichtlich absorbiert worden. Anscheinend war Arsen in die verwendeten Sulfone der Waschmittel über den Bleikammerprozeß zur Schwefelsäure-Herstellung aus dem Pyrit dorthin gelangt. Nach Rücksprache mit den Herstellern konnte durch Verwendung von Kontaktsschwefelsäure der As-Gehalt auf das normale Maß herabgedrückt werden. (Nature [London] 161, 1464 [1958]). — Se. (Rd 247)

¹⁾ H. Brasseur, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 82, 195 [1932].

Isolierung von $^{241}\text{Americium}$ in 100-mg-Mengen aus Reaktor-Abläufen, die bei der Brennstoffelement-Aufarbeitung anfallen beschreibt F. Weigel. ^{241}Am bildet sich im Reaktor durch die Reaktion



Es reichert sich mit den Seltenen Erden an, von denen die Trennung schwierig ist: Lanthaniden und Actiniden werden als Fluoride gefällt, diese mit Borsäure/ HNO_3 aufgeschlossen; dann wird in das Hydroxyd übergeführt. Aus der Lösung der Hydroxyde in HNO_3 wird Pu mit H_2O_2 als Peroxyd abgetrennt. Am-La-Trennung durch Extraktion mit Thienoyl-trifluoro-aceton; Feinreinigung nach der LiCl-Methode durch Lösen der Chloride in 12,5 m LiCl-Lösung und Adsorption an Dowex-A-1-Säulen. La wird dabei nicht festgehalten. Es wurden so 140 mg ^{241}Am in nahezu spektralreinem Zustand gewonnen. Aktivität: 1 mg ^{241}Am emittiert $\sim 7,06 \cdot 10^9$ α -Teilchen/min. Kompakte Salze zeigen im Dunkeln eine schwache orangefarbene Lumineszenz. (Z. anorg. allg. Chem. 294, 294 [1958]). — Ga.

(Rd 251)

Polytetrafluoräthylen lässt sich nur relativ schwer mit anderem Material verkleben. Bekannt war bisher das „Anätzen“ der Oberfläche mit Na in flüssigem NH₃. E. R. Nelson, T. J. Kilduff und A. A. Benderly untersuchten die Einwirkung von Komplexen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (Naphthalin) und Na auf Teflon-Oberflächen: das Material färbt sich grau bis braun; die Oberfläche wird bis zu 10⁻³ mm Tiefe angegriffen. So behandeltes Teflon lässt sich hervorragend verkleben (mit Epoxyharzen). Bei Reißversuchen erwiesen sich die Klebestellen als fester als das Material selbst. Zugfestigkeit etwa 120 kg/cm². (Ind. Engng. Chem., 50, 329 [1958]). —Gä. (Rd 255)

(Rd 255)

Über die Oxydation von Thiolen zu Disulfiden mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ berichten L. Field und J. E. Lawson. Die Reaktion verläuft glatt bei Alkyl-, Aryl- und substituiertem Aryl-, sowie Benzyl- und heterocyclischen Thiolen, mit geringerer Ausbeute bei Acetylthiol. 2-Mercapto-äthanol wird nicht (wie ein Glykol) gespalten, sondern zum entspr. Disulfid oxydiert. Auch beim Gemisch von 2-Mercapto-äthanol mit Pinakol wurde in Benzol-Lösung zum Disulfid oxydiert, während im Lösungsmittelsystem Methanol/Benzol auch Spaltung des Pinakols (bis zu 21 %) eintritt. 2-Carboxythiophenol wird mit 95 % Ausbeute zum Disulfid oxydiert, während 2-Amino-thiophenol nur zu 21 % zum Disulfid oxydierbar ist. Wahrscheinlich wird letzteres auch zu Azo-Verbindungen oxydiert. Oxydationsäquivalent: 1 Mol $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ oxydiert 2 Moll. Thiol. (J. Amer. chem. Soc. 80, 838 [1958]). - GÄ. (Rd 253)

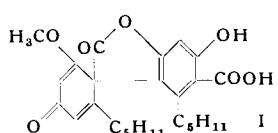
(Rd 253)

Polymethylol erhielten C. C. Unruh und D. A. Smith bei alkalischer Hydrolyse von Poly-vinylencarbonat. Es wurde ein Produkt erhalten, dessen Löslichkeitsverhalten mit dem für ein Polymeres der Konstitution $-(\text{CH}-\text{CH}-)_n$ zu erwartenden übereinstimmte.

$$\text{O} \text{H} \quad \text{O} \text{H}$$

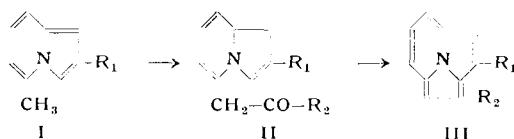
Die Herstellung gelang durch Suspendierung des Poly-vinylencarbonats in n NaOH, wobei das Polymere bald in Lösung geht und ca. 1 min später das Hydrolysat als weißes Pulver ausfällt. Polymethylol ist in Wasser bis zu 140 °C sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich in heißem Dimethylsulfoxid und quillt in siedendem Dimethylformamid. Durch Umsetzung in heißem Dimethylsulfoxid wurden verschiedene Derivate, wie Acetat, Zimtsäureester und Phenylurethan, erhalten. (J. org. Chemistry 23, 625 [1958]; vgl. auch J. Polymer Sci. 27, 281 [1958]). — Ma. (Rd 262)

(Rd 262)



Die gefundene Struktur I steht in Übereinstimmung mit UV- und IR-Spektren (Acta chem. scand., 12, 147 [1958]). — Ma. (Rd 263)

Cyclazine, eine neue Klasse aromatischer Verbindungen synthetisierten V. Boekelheide und R. J. Windgassen. Aus 5-Methyl-pyrrocolin, I, wird mit n-Butyl-Li und Dimethylformamid das Keton II dargestellt (F_p 125–127 °C). Letzteres wird in Eisessig in das Cyclazin III, F_p 65–66 °C umgewandelt ($R_1 = R_2 = H$). Aus 2-Phenyl-5-methylpyrrocolin und N,N-Dimethylbenzamid erhält man nach dem gleichen Verfahren die Diphenyl-Verbindung ($R_1 = R_2 = C_6H_5$), F_p 143 °C.

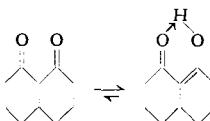


Die Cyclazine sind – im Gegensatz zu Pyrrocolinen – ungewöhnlich stabil gegen Luft, Licht und Wärme. Die Verbindungen sind nichtbasisch. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2020 [1958]). – GÄ. (Rd 257)

Die Dehydratisierung nichtsubstituierter Säureamide durch POCl_3 in Gegenwart von Pyridin untersuchten R. Delaby, G. Tsatsas und X. Lusinchi. Wasserfreies Pyridin beschleunigt erheblich die H_2O -Abspaltung und ermöglicht eine besonders glatt verlaufende Herstellung der Nitrile, häufig mit einer erheblichen Ausbeutesteigerung. Die Reaktion wird unter Rückfluß vorgenommen. Erhaltene Ausbeuten an Nitrilen: Benzonitril 95 %; p-Nitro-benzonitril 94 %; 2,3-Dimethoxy-benzonitril 100 %; o-Phthalsäuredinitril 71 %; Zimtsäure-nitril 88 %; 3-Cyan-pyridin 90 %; 2-(3',4'-Dimethylmethylene-dioxy-phenyl)-4-cyan-chinolin 98 %. (Bull. Soc. chim. France 1958, 409). — Ma. (Rd 264)

Die Pyrolyse von Chlorbenzol liefert bei 770–800 °C vorwiegend HCl, H₂ und p,p'-Dichlor-diphenyl, bei 800–850 °C unter Ring-spaltung in hoher Ausbeute Vinylchlorid. Bei noch höheren Temperaturen erscheinen als Hauptprodukte wiederum HCl, H₂ und Dichlor-phenyl. (Transactions Faraday Soc. 54, 381 [1958].) — Ma-
(Rd 266)

Dekalindion-(1,8), ein sterisch *eis*-fixiertes **Enol**, synthetisierten H. Stetter und U. Milbers aus γ -[3-Oxo-cyclohexyl]-buttersäure-*äthylester* durch Esterkondensation mit Na-Äthylat (Ausbeute 71%). Die Verbindung, $C_{10}H_{14}O_2$, Fp 55–56 °C, gibt mit Metallen



Chelat-Komplexe, ein Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon, Fp 184 bis 185 °C, mit Hydrazin ein Pyrazol, mit Hydroxylamin ein Isoxazol. Sie liegt praktisch vollständig in der Enol-Form vor, hat eine äußerst geringe Acidität, reagiert nicht mit Diazomethan und ist in wäßrigem Alkali unlöslich. Die ausgeprägte Enolisierungstendenz beruht darauf, daß die Ausbildung der enolischen Doppelbindung keine Einschränkung der freien Drehbarkeit benötigt, und die sterische Fixierung der Chelat-Form die Enolisierung fördert. (Chem. Ber. 91, 977 [1958]). - Ma. (Rd 261)

Hyperkonjugation mit β -, γ -, δ -ständigem Wasserstoff folgert S. G. Beech aus einem Vergleich der Hydrierungswärmen alkylsubstituierter Äthene. Z. B. haben 2,2-Dimethyl-but-en-(3) (I) und Propylen (II) nahezu die gleiche Hydrierungswärme. Es müssen also die neu in (I) zur Doppelbindung β -ständigen H-Atome zusammen einen etwa gleichgroßen Hyperkonjugations-Effekt ergeben wie die drei α -ständigen H-Atome in (II). Allgemein ergibt sich für die Hyperkonjugations-Energie H (kcal/mol) von Äthenen mit einer Alkyl-Gruppe neben der Doppelbindung die empirische Beziehung:

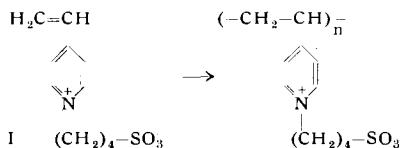
$$H = 0,8a + 0,3b + 0,18c + 0,07d,$$

wobei a, b, c und d die Anzahlen der α -, β -, γ - und δ -ständigen H-Atome bedeuten. (Nature [London] 181, 1617 [1958]). — Hg. (Rd 291)

Cyclisierungsreaktionen mit Hydrazin beschreiben R. G. R. Bacon und W. S. Lindsay. So reagieren Diphenyl-2.2'-dialdehyde mit Hydrazin in polaren Lösungsmitteln zwischen 0° und 100°C nahezu quantitativ unter Bildung von Phenanthrenen. Diphenyl-2.2'-dialdehyd lieferte in essigsaurer Lösung bei Rückflußtemperatur zu 95% Phenanthren. Ähnlich verläuft die Cyclisierung mit 2.2'-Diacyl-diphenylen. Aus 2.2'-Diacetyl-diphenyl wurde in propionsaurer Lösung bei Rückflußtemperatur zu 27% 9,10-Dimethylphenanthren erhalten. In anderen Lösungsmitteln (Äthanol, Essigsäure) entstehen daneben noch Azine. (J. chem. Soc. [London] 1938, 1375, 1382). — Ost. (Rd 271)

Poly-sulfobetaine, eine neue Gruppe von Polyampholyten, synthetisierten *R. Hart* und *D. Timmerman*. Die Sulfobetaine polymerer tert. Amine sind durch Reaktion monomerer tert. Basen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, mit Sultonen, Estern von Hydroxysulfonsäuren und anschließende Polymerisation der monomeren Sulfobetaine erhältlich. Die Ausgangsverbindungen müssen gut trocken sein. Ferner sind Poly-sulfobetaine durch direkte Reaktion poly-

merer tert. Basen, wie Poly-(2-vinylpyridin), mit Sultonen herstellbar. Die Synthese von 4-Vinylpyridin-butyl-sulfobetain (I) wird

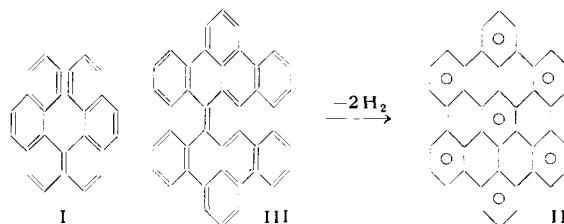


durch mehrstündigtes Erwärmen einer 20proz. Lösung mit 4-Vinylpyridin in Benzol auf 80 °C mit geringem 1,4-Butansulton-Überschüß und m-Dinitrobenzol als Polymerisationsinhibitor vorgenommen. Die Polymerisation gelingt in 10proz. wäßriger Lösung in Gegenwart von 0,01 % K-Persulfat und NaHCO₃. Die Reaktion zwischen polymeren tert. Basen und Sultonen nimmt man vorteilhaft in einem hochsiedendem Lösungsmittel (Cyclohexanon) unter Rückfluß vor. (J. Polymer Sci. 28, 638 [1958]). — Ma. (Rd 267)

Disulfidbrücken in Baumwolle lassen sich durch Reaktion der vorher aminierten Cellulose mit N-Acetyl-homocystein-thiolacton (I) einführen, wie R. und Ruth E. Benesch fanden. Silber-Ionen beschleunigen die Reaktion. Ihre Konzentration bedingt die Anzahl der zunächst entstehenden Sulfhydryl-Gruppen, die anschließend durch Luftoxydation in Disulfid-Brücken überführt werden. Diese Brücken geben Baumwolle die Elastizität von Wolle. Mit I vor der Reaktion umgesetzte Farbstoffe ermöglichen Echtfärbungen von Baumwolle. Reaktion von I mit Gelatine liefert je nach deren Konzentration in Wasser zwei verschiedene Reaktionsprodukte. Geringe Gelatine-Konzentrationen ergeben durch neue intramolekulare Brücken eine erst bei tiefen Temperaturen erstarrende Gelatine, während hohe Konzentrationen zu einer intermolekularen Vernetzung und sofortiger Erstarrung führen. Dies erscheint für die Filmindustrie interessant und ermöglicht überdies als Ersatz für Agar-Agar die Anlage von dreidimensionalen bakteriologischen Kulturen, die das ganze Volumen des Substrats anstatt nur die Oberfläche auszunutzen gestatten. (Chem. Engng. News 36, 22, 44 [1958]). — Sc. (Rd 248)

Synthese eines neuartigen Heterocycles, Perfluor-(2,4-dimethyl-2,4-di-n-butyl-1,3-dithiaacylobutan), C₁₂F₂₄S₂, I, beschreiben M. Haupschein und M. Braid. Zwei Wege führen zu I: 1. thermische Reaktion von 2-Jod-perfluorhexan mit HgS (HgS/I = 1,4–2,5, 225–235 °C, 65–69 h); Ausbeute 50–60 %. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über ein Perfluor-2-hexyl-polysulfid (unter primärer Abspaltung von JF und sekundärer Addition von S). Zur Prüfung wurde 2. Perfluor-2-hexyl-polysulfid mit HgS erhitzt (260 bis 280 °C, 2 h, 30–35 %). I, Kp 0,1 mm 42–44 °C, n_D²⁵ 1,3338; Fp 64 °C. (J. Amer. chem. Soc. 80, 853 [1958]). — Gā. (Rd 256)

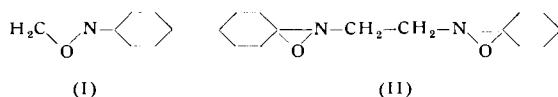
Hexahelices und Hexabenzocoronen, zwei neue aromatische Kohlenwasserstoffe, wurden kürzlich synthetisiert. Helices (I) wurde von M. S. Newman (Science [Washington] 127, 1060 [1958]) hergestellt. Die Verbindung ist infolge der intramolekularen Raumüberfüllung optisch aktiv. — Hexabenzocoronen (II) erhielten E. Clar und C. T. Ironside (Proc. chem. Soc. 1958, 150). 2,3;7,8-Dibenz-*peri*-naphthen addiert in Benzol-Lösung 3 Atome Br unter Bildung eines braunen Niederschlags, der beim Erhitzen auf 153 °C unter HBr-Entwicklung in Tetrabenzo-pyren übergeht (III),



einen orangefarbenen Kohlenwasserstoff. Dieser schmilzt im Vakuum bei 481–482 °C unter H₂-Entwicklung und Erstarrung zu einem hellgelben Kohlenwasserstoff (II). II ist in H₂SO₄ unlöslich, schmilzt selbst bei 700 °C nicht und zeigt in fester Lösung in 1,2,4-Trichlor-benzol eine langanhaltende Phosphoreszenz. — Ma. (Rd 268)

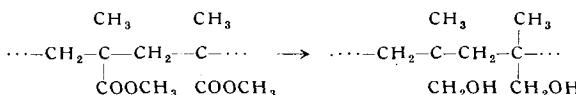
Isonitrone stellte H. Krimm durch Umsetzen von Schiffsschen Basen mit Persäuren dar. Aus ihrem physikalisch-chemischen Verhalten, insbesondere aus den IR-Spektren, geht hervor, daß es sich um Isomere der bekannten Nitronen, und zwar um Stickstoff-Analoga der 1,2-Epoxyde, handelt. Für ihr chemisches Verhalten ist charakteristisch, daß sie aktiven Sauerstoff besitzen, der vielfach jodometrische Gehaltsbestimmungen erlaubt. Sie lassen sich fer-

ner leicht in die substituierten Carbonsäureamide umlagern. Isonitrone auf Basis von Ringketonen werden unter Ringerweiterung leicht in N-substituierte Lactame überführt. Ähnlich wie Äthylenoxyd-Derivate sind Isonitrone gegen Alkalien beständig, gegen Säuren jedoch empfindlich. Durch Einwirkung eines weiteren Mols Persäure werden sie gespalten. Der basische Charakter ist wenig ausgeprägt, doch werden mit einem Mol Brom gelbe, häufig gut



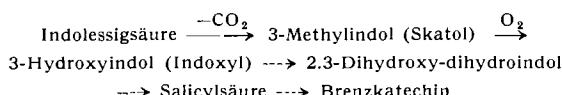
kristallisierende Additionsverbindungen erhalten. Als typische Vertreter seien N-Cyclohexyl-isonitron (I) (Kp₅ 45 bis 50 °C) und Dipentamethylen-N,N'-äthylen-diisonitron (II) (Fp 105 bis 106 °C) genannt. (Chem. Ber. 91, 1057 [1958]). — Ost. (Rd 269)

Polymethyl-allylalkohol wurde von J. Petit und B. Houel durch Reduktion von Polymethacrylat mit LiAlH₄ dargestellt:



Man polymerisierte 10 g Methacrylat in benzolischer Lösung in Gegenwart von 0,1 g Benzoylperoxyd. Diese Mischung wurde 6 h unter Rückfluß gekocht und die erhaltene, stark viscose Flüssigkeit mit 40 ml Benzol und 200 ml Tetrahydrofuran verdünnt. In die Mischung wurden tropfenweise 10 g LiAlH₄ in 200 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde 2 h unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen überschüssiges LiAlH₄ mit wasserhaltigem (20 %) Tetrahydrofuran zerstört, die organische Phase mit warmem m-Kresol extrahiert und der Polyalkohol nach Waschen der Kresol-Lösung mit 3n Salzsäure und destilliertem Wasser durch Zugabe von Aceton gefällt: Man erhält eine gelbliche, spröde harte Masse. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 246, 1427 [1958]). — Ost. (Rd 270)

Ein neuer Weg für den Abbau des Indol-Rings wurde von M. H. Proctor bei einer *Pseudomonas*-Art gefunden. Dieses Bakterium zeigte nach 7-tägiger Induktions-Periode heftigen aeroben Abbau von Indol-3-essigsäure. Bei Anwendung der Methode der „simultanen Adaptation“ ergab sich, daß durch Inkubation mit Indolessigsäure ebenfalls der Abbau von Skatol, Indoxyl, Salicylsäure und Brenzkatechin ermöglicht wird, nicht jedoch der von Indol, Anthranilsäure, o-Amino- und o-Nitrophenol, o-Nitrobenzoësäure und Phthalsäure. Nach manometrischen Messungen dürfte der erste Schritt beim Abbau der Indolessigsäure in einer Decarboxylierung bestehen. Des weiteren ließ sich Brenzkatechin in kristallisierter Form isolieren. Somit erscheint folgende Reaktionsfolge wahrscheinlich:



eine Reaktionsfolge, die weit eher dem bekannten biologischen Abbau von aromatischen Substanzen als den bisher gefundenen (über Anthranilsäure, bzw. Kynurenin verlaufenden) Abbauwegen von Tryptophan oder Indol vergleichbar ist. (Nature [London] 181, 1345 [1958]). — Mö. (Rd 283)

Bildung eines neuen Enzyms nach Phagen-Infektion. J. G. Flaks und S. Cohen beobachteten nach Infektion von *E. coli* B mit irgend einem 5-Hydroxymethyl-2'-desoxy-cytosin(I)-enthaltenden Bakteriophagen die Neubildung eines Enzyms, das die 5-Hydroxymethylierung von 2'-Desoxy-cytidylsäure durch Formaldehyd und Tetrahydro-folsäure katalysiert. Das Enzym ließ sich weder in gesunden Zellen nachweisen noch in solchen, zu deren Infektion (I)-freie Phagen verwendet wurden. (Feder. Proc. 17, 220 [1958]). — Hg. (Rd 285)

Ein neues Fucose enthaltendes Nucleotid: Guanosin-diphosphate-fucose wurde von R. Denamur, G. Fauconneau und G. Guntz aus Schafsmilch, die übrigens als Haupt-Nucleotide Zucker-freie Uridin-Nucleotide enthält, isoliert. Das neue Nucleotid entspricht in seinem Aufbau der Co-Galacto-Waldenase (= Uridin-diphosphate-glucose), dem zuerst isolierten Nucleotid dieser Art¹⁾. C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 246, 2820 [1958]. — Mö. (Rd 284)

¹⁾ Über Co-Galacto-Waldenase und andere Uridin-diphosphate-„Konjugate“ vergl. diese Ztschr. 62, 488 [1950], 64, 433 [1952], 66, 237 [1954], 67, 127 [1955] u. 68, 716 [1956].