

geringer, um so biegsamer sind die Polymerisate. Der Vernetzungsgrad kann durch Einbau gesättigter oder langkettiger ungesättigter Carbonsäuren, höherer Glykole oder Polyglykole und die Auswahl der zur Vernetzung benutzten Monomeren verändert und damit auch die Eigenschaften abgewandelt werden.

Für die Anwendung auf dem Anstrichgebiet gibt es eine grundsätzliche Schwierigkeit. Die Polymerisationsreaktion, die zur Härtung der ungesättigten Polyester führt, ist sauerstoffempfindlich. Sauerstoff hemmt diese Reaktion. Dieser Nachteil ist für das Kunststoffgebiet, auf dem zumeist bei der Verformung dieser Stoffe in geschlossenen oder abgedeckten Formen gearbeitet wird, ohne größere Bedeutung, umso erschwerender aber für das Anstrichgebiet, auf dem die Durchhärtung in dünner Schicht, also unter günstigsten Bedingungen der Einwirkung des Sauerstoffs, verlangt wird.

In neuester Zeit ist es jedoch gelungen, durch Auffinden geeigneter Katalysatoren und Beschleuniger aus ungesättigten Polyesterharzen Anstrichstoffe herzustellen, die auch in dünner Schicht an der Luft zu klebfreien Überzügen durchtrocknen.

Hiermit ist die Lösung eines wichtigen Problems, das des Lösungsmittel-freien Lackes angedeutet. Der ungesättigte Polyester wird in dem flüssigen polymerisierbaren Monomeren gelöst, das zunächst zwar als Lösungsmittel wirkt, bei der nachfolgenden Polymerisation aber als Bestandteil des Films eingebaut wird. Diese Anstrichstoffe enthalten also den höchstmög-

lichen Körpergehalt, da kein Lösungsmittel im alten Sinne vorhanden ist und verlorengehen kann.

Die Lacke zeichnen sich durch schnelle Trocknung, die erhaltenen Überzüge durch große Härte, Wasser-, Chemikalien-, Lösungsmittelbeständigkeit, Kratzfestigkeit und gute elektrische Eigenschaften aus.

Dieser Bericht über Polyester zeigt die großen Fortschritte, die auf diesem wichtigsten Abschnitt des Lack- und Anstrichgebietes erzielt wurden.

Diese Entwicklung ist von der chemischen Industrie durch die Synthese neuer Stoffklassen, das Auffinden neuer Arbeitsmethoden und die Ausarbeitung von Herstellungsverfahren in technischem Ausmaß erarbeitet worden. Die Lackindustrie hat die angebotenen Produkte anwendungsmäßig zu hochwertigen Endprodukten verarbeitet. Diese Neuentwicklung ist das Ergebnis einer Gemeinschaftsarbeit. Es wäre wünschenswert, wenn beide Seiten sich in diesem Sinne ihrer Aufgaben und Grenzen bewußt sind und bleiben. Beide Industrien müssen engstens zusammenarbeiten. Chemische Industrie und Lackindustrie werden die für die Zukunft notwendige Entwicklung nicht auf dem Boden konservativen Geistes und übergroßer Zurückhaltung, sondern nur durch gemeinsame, vorbehaltlose Zusammenarbeit in kurzer Zeit und bestmöglich vorantreiben.

Eingeg. am 15. Mai 1950.

[A 276]

Versammlungsberichte

Chemie-Dozententagung in Bonn 23.–25. April 1950

am 22. April 1950

Die Veranstaltung wurde vom Direktor des Chemischen Instituts, Prof. *B. Helferich*, Bonn, mit Begrüßungsworten eröffnet. Es folgten Ansprachen des Prorektors der Universität Bonn, des Dekans der Naturwissenschaftlichen Fakultät, des Dekans der Medizinischen Fakultät, deren Ehrendoktor der Jubilar ist, des Vertreters der Technischen Hochschule Karlsruhe, die dem Jubilar den Dr.-Ing. e. h. verliehen hatte, die Überreichung einer Festadresse der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, die Überreichung einer Glückwunschartrede der Gesellschaft Deutscher Chemiker durch deren Vorsitzenden, Prof. *Ziegler*, eine Begrüßungsansprache von Prof. Dr. *P. Karrer*, Zürich, der dem Jubilar die Urkunde der Ehrenmitgliedschaft der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft überbrachte. Schließlich enthüllte Prof. *Helferich* eine von Frau von *Rath* geschaffene *Pfeifer*-Büste, welche im Chemischen Institut aufgestellt werden wird. Die „Angewandte Chemie“ hat bekanntlich dem Jubilar ein Sonderheft „Komplexchemie“ gewidmet. — Der Text der Glückwunschartrede der GDCh lautet:

Herrn Professor Dr. Dr.-Ing. e. h., Dr. med. h. c. *Paul Pfeiffer* in Bonn
zum 75. Geburtstage am 21. April 1950¹⁾

Hochverehrter Herr *Pfeiffer*!

Allen in der Gesellschaft Deutscher Chemiker vereinten Fachgenossen ist es ein aufrichtiges Bedürfnis, Ihnen zu Ihrem 75. Geburtstage herzlichste Glückwünsche zu übermitteln.

Die große Zahl der deutschen Chemiker, für die Ihr Name ein Begriff geworden ist, sei es durch die Kenntnis Ihres Schaffens, sei es durch die Gunst, mit Ihnen in persönliche Föhlung getreten zu sein, gedenkt in Dankbarkeit Ihrer wissenschaftlichen Leistung, die dem Ansehen deutscher chemischer Forschung gedient hat. Rückblickend dankt sie Ihnen, daß Sie im Jahre 1916 einem Ruf an die Universität Rostock gefolgt sind und damit die vom Kriege verschonte Schweiz mit dem schwer ringenden und einer unsicheren Zukunft entgegengehenden Deutschland vertauschten. Sie verehrt in Ihnen den bedeutenden, mit dem Überblick über die Gesamtchemie ausgerüsteten Schüler des genialen Begründers der Koordinationslehre, *Alfred Werner*, dessen Lebenswerk auszuschöpfen Sie berufen waren, sowie den intuitiven, eigene Wege gehenden Forscher, der bahnbrechend wirkte, und dessen Arbeiten nicht nur für das engere Fachgebiet, sondern auch für die Nachbarwissenschaften, wie die Mineralogie, von Bedeutung bleiben. Waren Sie es doch, der durch intuitive Schau das koordinations-chemische Bauprinzip des Kochsalzkrystalles erstmalig erkannte und damit die Grundlage für die heutige Kristallchemie schuf.

Ihre vielen Schüler, als deren Dolmetsch die Gesellschaft Deutscher Chemiker sprechen darf, verehren in Ihnen den großen Lehrer und Meister, der mit heiterem Temperament begabt die Begeisterung für die chemische Wissenschaft zu wecken vermag.

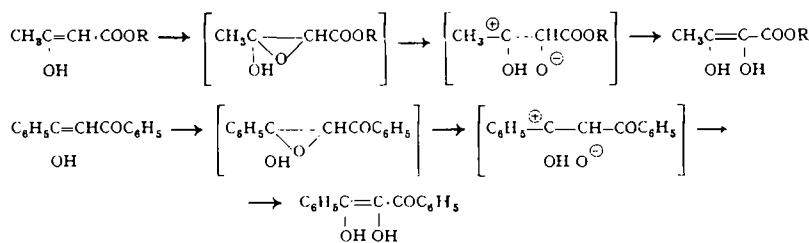
Schüler und Kollegen sind mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker in dem Wunsche vereint, daß Ihnen die ungebrochene Gesundheit und Schaffenskraft noch lange erhalten bleiben möge, Ihnen zur Freude und der deutschen Wissenschaft zu Ehre und Nutzen.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker
Der Vorsitzende: K. Ziegler

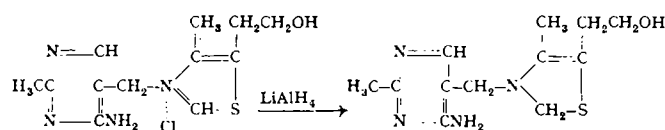
¹⁾ Verfaßt von Otto Schmitz-DuMont, Bonn.

P. KARRER, Zürich: *Untersuchungen auf dem Gebiet der Oxydations- und Reduktionsvorgänge*²⁾).

Votr. referiert über die Partialsynthesen der Carotinoidepoxyde, ihr Vorkommen in der Natur, ihre Umwandlung durch sehr geringe Säuremengen in furanoide Oxyde und die oxidosauerstoff-freien Pigmente. Anschließend wird die Formulierung der 1,2-Epoxyde besprochen und gezeigt, daß es solche gibt, in denen die Epoxyd-Gruppe polarisiert vorliegt. — Oxydationen von α -Diketonen, o-Chinonen und α -Ketocarbonsäuren durch Persäuren führen stets zu Säureanhydriden als ersten Oxydationsstufen, die sich isolieren lassen. Auf die mögliche Bedeutung dieser Reaktionen beim biologischen Abbau von α -Ketosäuren wird aufmerksam gemacht. β -Ketocarbonsäuren und β -Diketone können durch Persäuren zu Endiolen oxydiert werden, z. B.:



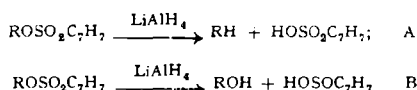
Ferner wurden Reaktionen des Lithiumaluminiumhydrids, deren Ähnlichkeit mit Umsetzungen von Alkylmagnesiumsalzen hervor-
gehoben wird, geschildert. So erhält man z. B. aus quartären Salzen
cyclischer Basen (Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin-Derivate und ähnliche)
in beiden Fällen o-Dihydroderivate. Noch nicht veröffentlicht war z. B.
die Herstellung des Dihydrothiamins (Dihydrovitamin B₁) aus
Thiamin, einer Verbindung, deren Gewinnung auf anderen Wegen früher
angestrebt, aber nicht gelungen war:



Bei der Bearbeitung von Alkaloiden (Corynanthein und Thebain) wurden erstmals Äther-Spaltungen durch Lithiumaluminiumhydrid beobachtet. Viele andere Äther sind dagegen bei Temperaturen unter 80–100° gegen das Reagens resistent; in manchen Fällen kann aber Cobalt-II-chlorid als Katalysator solche Äther-Spaltungen durch Lithiumaluminiumhydrid ermöglichen (z. B. beim Phenol-allyläther, Phenol-benzyläther); dieselbe Katalysatorwirkung des CoCl_2 hat *Kharasch* früher bei der Verseifung von Äthern mit *Grignardschen* Verbindungen beobachtet.

²⁾ Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.

Schließlich werden einige Beispiele der Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Toluolsulfonsäureester besprochen, die entweder nach dem Schema A oder B verlaufen können:



Sie sind von präparativem Interesse.

M. v. LAUE, Göttingen: *Die Entwicklung unserer Kenntnis von den Kristallstrukturen.*

Vortr. entwickelt die Geschichte der Atomtheorie der Krystalle, an welche Paul Pfeiffers Arbeiten über Krystallbau und Koordinationslehre anknüpfen.

Am Anfang steht eine Schrift des Astronomen Johannes Kepler vom 1. Januar 1611 „Über den sechseckigen Schnee“. Sie enthält die dichtesten Kugelpackungen, also auch schon dreifach periodische Raumgitter, obwohl Kepler diesen Begriff nicht geprägt hat. Die Schrift geriet bald in Vergessenheit, zumal Kepler selbst – aus Furcht vor aller Atomistik – sie nicht ganz ernst nahm.

Der Hauptstrom der Kristallographie war ein phänomenologischer. Seit Niels Stensen (1669) beschäftigte man sich mit den äußeren Formen der Krystalle und den dabei auftretenden Symmetrie-Gesetzen. Dies führte schließlich zur Aufstellung der 32 Krystallklassen durch Christian Hessel (1830) und Axel Gadolin (1867). Auch die Physik des Inneren der Krystalle, die seit Beginn des 19. Jahrhunderts auftrat, ist noch eine phänomenologische Theorie und hat mit Atomistik nichts zu tun.

Aber ein Nebenzweig dieser Wissenschaft floß dauernd nebenher. Christian Huygens gab in seinem *Traité de la lumière* von 1690 dem Kalkspat einen Feinbau aus ellipsoidischen Teilchen, dessen dreifache Periodizität wiederum ein Raumgitter anzeigt. Klarer noch kommt dieser Begriff zutage bei René Just Haüy (1782), der wegen der Spaltbarkeit jeden Krystall als Mauerwerk aus parallelepipedischen Bausteinen, den *molécules soustractives*, aufbaute. Aber eine bewußte Atomistik tritt zum ersten Mal bei Ludwig August Seiber 1824 auf. Ihm kam es darauf an, die Elastizität und die Wärmeausdehnung der Krystalle atomistisch zu verstehen, und so führt er die gegenseitige Position der Atome zurück auf ein Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften. Darum setzte er in den Mittelpunkt jeder der Zellen eines Haüy'schen Raumgitters ein Atom. Der Schritt von dieser Idee bis zur Besetzung der Zellen mit mehreren Atomen war dann nicht mehr groß.

Aber diese Einführung der Atomistik in die Physik war damals etwas so Ungewöhnliches, daß die Zeitgenossen kaum Notiz davon nahmen, und die Arbeit in Vergessenheit geriet. Nur die Mathematiker erkannten, daß hier ein wichtiges gruppentheoretisches Problem vorläge, die parallelepipedische Anordnung von Punkten; und so entstanden die 14 Translationsgitter von Bravais (1850), die 65 Raumgruppen von Leonhard Sohncke und schließlich 1890 in Arbeiten von Federow und Schoenflies die 230 Raumgruppen, welche heute die Grundlage aller Strukturforschung bilden.

Mehr anschaulich, aber weniger systematisch waren die Überlegungen englischer Forscher aus dem letzten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts. In Arbeiten von Barlow und Pope finden wir nicht nur zum ersten Mal richtig die kubischen und hexagonalen Kugelpackungen, sondern auch Ideen über dichteste Packungen von Kugeln ungleicher Größe. Das Natriumchlorid-Modell taucht hier zum ersten Mal auf. Aber freilich hatten auch diese Arbeiten keinen nachhaltigen Einfluß, weil man sich damals keine Beobachtung denken konnte, welche unmittelbar die Existenz der Raumgitter demonstrierte.

Dies taten erst die Versuche von Friedrich und Knipping (1912). Vortr. schildert dann, wie es zu diesen Versuchen kam, wie sich die elementare Interferenztheorie der Gitter bestätigte und in welcher Weise W. H. und W. L. Bragg von 1913 an die Röntgenstrahlinterferenzen zur systematischen Strukturforschung verwandten. Schon nach den ersten Bragg'schen Veröffentlichungen zeigte Paul Pfeiffer, wie gut diese Strukturen zur Koordinationslehre Alfred Werners passen. Die Koordinationszahl 6 findet sich beim Natriumchlorid, die Koordinationszahlen 8 und 4 beim Calciumfluorid deutlich demonstriert.

J. WILLEMS, Krefeld: *Die orientierte Verwachsung von Krystallen organischer Verbindungen als Problem der Molekelverbindungsbildung.*

Bis 1938 glaubte man, daß orientierte Verwachsungen (o. V.) von Krystallen nur dann eintreten können, wenn Gast- und Wirtsgitter außer der formalgeometrischen Voraussetzung noch Identität^{2a)} oder zumindest Analogie der Bindungsart^{2b)} aufweisen.

Dagegen liegt jetzt^{3c, d)} die Vorstellung zugrunde, daß eine o. V. von Krystallen organischer Verbindungen eintritt, wenn die Bausteine des aufwachsenden Krystalls mit den Bausteinen des Trägerkrystalls eine chemische Bindung von der zwischen den Komponenten von Molekelverbindungen bestehenden Art einzugehen vermögen (außerdem müssen die formalgeometrischen Bedingungen erfüllt sein). Zwischen den Molekeln des Wirts- und des Gastgitters sind in der Kontaktschicht die gleichen Kräfte wirksam wie zwischen den Komponenten von organischen Molekelverbindungen (Nebenvalenzkräfte).

^{2a)} L. Royer, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196, 282–284 [1933].

^{2b)} H. G. Grimm, Hdb. d. Physik XXIV, 2, 1109 [1933].

^{2c)} J. Willems, Naturwiss. 32, 324–333 [1944]; Z. Naturforsch. 2b, 89–93 [1947]; Naturwiss. 36, 373 [1949].

^{2d)} Fiat-Berichte 49, 107 (W. Kleber).

Damit entsteht ein spezifisches Problem der Chemie der organischen Molekelverbindungen. Auf Grund der neuen Betrachtungsweise gelang es eine Fülle entsprechender o. V. systematisch aufzubauen^{2c-e)}. Insbes. konnten auch Verbindungen zur o. V. gebracht werden, für die früher vergeblich nach Partnern gesucht wurde; namentlich aromatische Kohlenwasserstoffe, Chinone, Hexamethylentetramin, Campher usw.

Damit bleibt noch die Frage, ob der o. V. organischer Krystalle und der Molekelverbindungsbildung in der chemischen Natur der Partner die gleichen Grenzen gesetzt sind, insbes. ob der topochemische Verwachsungsvorgang auch zwischen Partnern eintreten vermag, die keine Molekelverbindungen bilden. In dieser Richtung liegen bisher nur Ansätze vor. So gelang es z. B. leicht, das n-Octadecan sowohl auf Chloranil als auch auf Anthrachinon zur o. V. zu bringen. Entsprechende Molekelverbindungen der Chinone sind bekanntlich nicht nachgewiesen. Es wird sich lohnen, mit den verschiedenen Methoden zum Nachweis von Molekelverbindungen festzustellen, ob nicht doch Molekelverbindungen dieses Typs nachweisbar sind, oder ob sich die Bildung derartiger Übermolekeln auf die topochemische Kontaktschichtbildung beschränkt.

H. PFITZNER, Ludwigshafen: *Aktuelle Fragen der Farbenchemie.*

Das Streben der Farbenchemiker war immer darauf gerichtet, zu höher leuchtenden Produkten zu kommen. Durch die Kombination der lichtechten basischen Farbstoffe der Triphenylmethan-Reihe mit Heteropolysäuren auf Basis Phosphor, Wolfram und Molybdän, gelang man zu leuchtenden lichtechten Pigmenten (Fanal Farbstoffe). Auch andere Komplexsäuren vermögen in Verbindung mit basischen Farbstoffen eine ähnliche Wirkung hervorzurufen. Eine physiko-chemische Erklärung für diese Erscheinung konnte bisher nicht gegeben werden.

Der Eintritt eines Metalls in eine Farbstoff-Molekel, die zur Bildung innerer Komplexverbindungen befähigt ist, bringt ebenfalls eine wesentliche Lichtechtheitssteigerung, eine Tatsache, die man technisch in sehr großem Maße auswertet. Die Bindungsverhältnisse bei den in Substanz metallisierten Farbstoffen sind eindeutig geklärt³⁾. Dagegen können über die Zusammensetzung der bei den Chromierungsfarbstoffen auf der Welle entstehenden Komplexverbindungen noch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, da neben dem jeweils zur Anwendung kommenden Farbstoff auch die Faser mit dem Chromsalz in Reaktion tritt. Wahrscheinlich liegen 1:2-Komplexe (Chrom: Farbstoff) vor.

Die Ergebnisse der Wollforschung führen zu neuen Forderungen in Bezug auf die Färbverfahren, um irgendwelche Wollschädigungen weitgehend zu vermeiden.

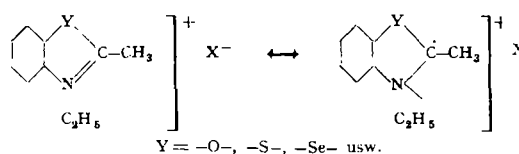
Völlig neuartige Färbeprobleme ergeben sich aus dem immer stärkeren Vordringen der synthetischen Fasern. Für die Polyamide werden bisher in erster Linie die für die Acetatseide entwickelten Cellitonenfarbstoffe benutzt. Das Färben mit sauren Farbstoffen ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden (z. B. bei Mischfärbungen). Für das Färben von Fasern auf Basis Vinylchlorid oder Acrylnitril gibt es bisher überhaupt noch keine befriedigende Lösung.

Die Forderung nach hoher Lichtechtheit und Reinheit der Nuance ist am vollkommensten bei den Farbstoffen der Phthalocyanin-Reihe (Heliogenblau und -grün) erfüllt. Gelbe, orange, rote oder violette organische Pigmentfarbstoffe gleich hoher Qualität sind bisher nicht bekannt. Die Auffindung derartiger Produkte ist eine lohnende Aufgabe für den Farbenchemiker.

am 23. April 1950

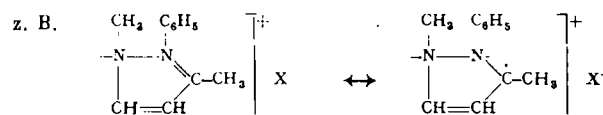
R. WIZINGER, Basel: *Untersuchungen über Methin-Farbstoffe* (gemeinsam mit Fr. V. Albrecht).

Die Additionsprodukte von Halogenalkyl an Azole mit α -ständiger Methylgruppe lassen sich bekanntlich mit aromatischen Aldehyden, o-Ameisensäureestern u. ä. zu Methin-Farbstoffen kondensieren. Die Reaktionsfähigkeit der Methyl-Gruppe ist darauf zurückzuführen, daß außer der Imoniumstruktur auch eine Carbeniumstruktur möglich ist:



Im unangeregten Grundzustand überwiegt die Imoniumstruktur bei weitem, doch ist eine gewisse Annäherung an die Carbeniumstruktur, vor allem bei Zuführung von Aktivierungsenergie für die Reaktivität der CH_3 -Gruppe verantwortlich zu machen.

Es scheint bisher übersehen worden zu sein, daß diese Beziehungen auch für Pyrazoliumsalze mit Methyl-Gruppen in 3- bzw. 5-Stellung gelten:

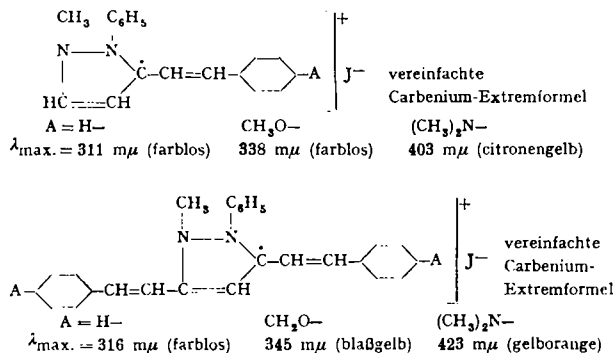


Tatsächlich wurde gefunden, daß derartige Verbindungen sich bei Gegenwart von Natriumäthylat glatt mit aromatischen Aldehyden zu

^{2c)} M. Brandstätter, Mikrochem. 34, 142 [1948].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 242 [1950], H. Pfitzner, „Innere Komplexverbindungen in der Farbenchemie“.

Styryl-Verbindungen kombinieren lassen. Die Absorptionsmaxima sind relativ kurzweilig, z. B.

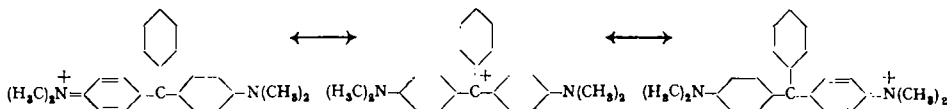


Diese zunächst auffallende Tatsache steht, wie Vortr. eingehend ausführt, in Übereinstimmung mit den sonstigen Beobachtungen bei ringgeschlossenen Methinfarbstoffen und Verbindungen vom Typ des Auramins. Es liegt ein besonders einprägsamer Fall der sog. Inversion der Auxochrome vor⁴⁾.

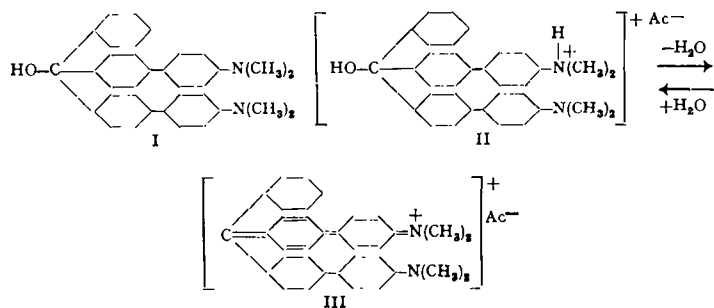
Einzelne der neuen Farbsalze sind Sensibilisatoren für die photographische Platte. Besonders interessant ist die von Dr. L. Jenny (Physikalische Anstalt der Universität Basel) entdeckte Verwendbarkeit einzelner der neuen Farbsalze zur Untersuchung radioaktiver Reaktionen. Weit besser, als es bisher möglich war, kann man mit einer photographischen Emulsion, welche einen solchen Farbstoff enthält, die Bahn der Elektronen verfolgen, welche bei Kernprozessen emittiert werden.

W. THEILACKER, Hannover: Untersuchungen zur Farbstofftheorie.

Für die Triphenylmethan-Farbstoffe wird eine Mesomerie zwischen der chinoiden Ammonium-Struktur und der Carbenium-Struktur angenommen, z. B. für das Ion des Malachitgrüns:



Bei dem mit Hilfe der Grignardschen Reaktion hergestellten Biphenylhomologen des Malachitgrün-carbinols (I) wurde gefunden, daß es sich farblos in verdünnten Säuren löst. Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und Überchlorsäure sind wohl tiefrot gefärbt, auch konzentrierte Ameisensäure löst mit derselben Farbe, beim Verdünnen solcher Lösungen verschwindet jedoch die Farbe. Essigsäure und Essigsäureanhydrid lösen farblos, erhitzt man solche Lösungen, so färben sie sich grün. Der Vorgang ist reversibel, offenbar tritt in der Hitze die Bildung eines Farbsalzes ein, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist (II \rightleftharpoons III). Da einerseits bei dem Übergang vom Triphenylcarbinol zum



Tribiphenylcarbinol die Basizität zunimmt, die Carbeniumsalze daher stabiler werden, andererseits — wie aus verschiedenen Tatsachen hervorgeht — die Diphenochinon-Gruppierung instabiler ist als die Benzochinon-Gruppierung, muß aus dem Verhalten des Carbinols geschlossen werden, daß der Carbenium-Struktur der Triphenylmethan-Farbstoffe nur eine geringe, wenn nicht gar keine Bedeutung zukommt, vielmehr im wesentlichen eine Mesomerie zwischen den chinoiden Ammonium-Strukturen vorhanden ist.

Aussprache:

B. Eistert, Ludwigshafen: Die Begründer der Mesomerie-Lehre waren sich wohl von vornherein darüber einig, daß die Carbenium-Formeln für den Vorgang der Lichtabsorption keine oder höchstens untergeordnete Bedeutung haben; sie wurden vor allem deshalb immer mit diskutiert, um die Brücke zur „Bonner Systematik“ zu schlagen, die einerseits mit der Annahme koordinativer Lücken ein wertvolles heuristisches Prinzip schuf und andererseits das reaktive Verhalten der Farbstoff-Kationen erklären will. Die quantentheoretischen Ansätze von Th. Förster u. a. haben tatsächlich bestätigt, daß die Carbeniumformeln für den Grund- und den 1. Anregungszustand der Farbstoff-Kationen fast ohne „Gewicht“ sind, und die schönen Versuche des Vortr. ergänzen dies von der chemischen Seite her. — Für mesomere Anionen (z. B. von β -Diketon-Enolen) gilt entsprechend, daß die Carbenat-Formeln nur für das reaktive Verhalten und praktisch nicht für die Farbe verantwortlich sind.

⁴⁾ R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] 157, 146 [1941].

R. TSCHESCHE, Hamburg: 2-Amino-6,9-dioxy-pteridinaldehyd-8 und Derivate, Herstellung und biologische Bedeutung.

Durch Kondensation von 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin mit Oxal-essigester wurde 2-Amino-6,9-dioxy-8-methyl-pteridin hergestellt, aus dem bei der Oxydation mit Seldioxyd der entsprechende 8-Aldehyd erhalten wurde. Dieser erwies sich als Wachstumsfaktor für *Streptococcus faecalis* R. im Gegensatz zu dem 2-Amino-6-oxy-pteridinaldehyd-8, der, wie Weygand und Mitarb. fanden, hemmend bei diesem Bakterium wirkt und erst nach einer Inkubationszeit in Gegenwart von p-Aminobenzoylglutaminsäure wachstumsfördernde Fähigkeiten zeigt. Es wird angenommen, daß der 2-Amino-6,9-dioxy-pteridin-aldehyd-8 ein Zwischenprodukt der Folsäure-Synthese in Mikroorganismen ist und daß die Synthese vielleicht über 9-Oxyderivate abläuft. Durch Umsetzung von 2-Amino-6,9-dioxy-8-brommethyl-pteridin mit p-Aminobenzoesäure und p-Aminobenzoylglutaminsäure wurden 9-Oxypteroinsäure und 9-Oxyfolsäure synthetisiert, aber noch nicht rein erhalten. Sie erwiesen sich als wachstumsfördernd bei *Strept. faecalis* R und verlieren diese Fähigkeit bei Behandlung mit starken Säuren oder durch UV-Strahlung. Es ist zu vermuten, daß die 9-Oxyfolsäure auch physiologisch bedeutungsvoll ist. Weiter wurden eine größere Zahl von in Stellung 8, 9 oder 8 und 9 substituierten 2-Amino-6-oxypteridinen auf ihre Fähigkeit untersucht, das Wachstum von *Strept. faecalis* R zu fördern.

Aussprache:

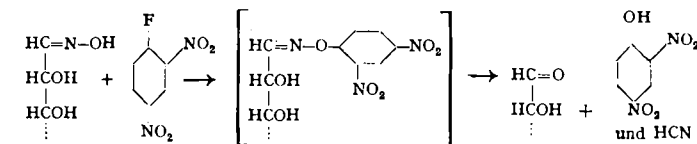
B. Eistert, Ludwigshafen: Die vom Vortr. erwähnte Formel des Reduktions mit einem Verring und einer CH_2 -Gruppe wird heute nicht mehr aufrechterhalten. Das Reduktion ist Oxymalonaldehyd-Enol und wie alle Malonaldehyde chelatisiert; die Chelatformel erklärt das reaktive Verhalten hinreichend (s. B. Eistert, Arkiv f. Kemi (Stockholm) Bd. 2, Nr. 10 [1950] und H. v. Euler u. H. Hasselquist: „Reduktionen“ (Samml. chem. u. chem. techn. Vorträge, Neue Folge Heft 50, Stuttgart 1950)). H. Bredereck, Stuttgart: Sind Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß evtl. Guanin mit p-Aminobenzoylglutaminsäure in Stellung 8 bei *Strept. faecalis* wachstumsfördernd wirkt? Kommt es in der Natur vor? Ist es synthetisch hergestellt worden? Vortr.: Eine solche Verbindung ist in der Natur bisher nicht beobachtet; eine Synthese ist m. W. bisher nicht durchgeführt worden.

F. W. KORTE, Hamburg: Zur Synthese des Erythroptersins.

Nach Festlegung der Konstitution des Xanthopterins, Leucoptersins und Isoxanthopterins stellten Purmann und Eulitz 1948 nach Abbauprodukten eine Strukturformel für das Erythropterins zur Diskussion. Der bisher ausstehende Konstitutionsbeweis durch Synthese ließ sich auf folgendem Wege erbringen. 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidinsulfat läßt sich mit Acetonoxal-säure bzw. -ester in 65proz. Ausbeute zum gelben kristallinen 2-Amino-6,8-dioxy-9-acetonyl-pteridin kondensieren, dessen Diacetyl-Derivat in Eisessig mit 50proz. Ausbeute bromiert werden kann. Durch Umsatz mit Kaliumacetat in Eisessig entsteht das 2-Amino-6,8-dioxy-9-oxyacetonyl-pteridin. Bei der acetylierenden Oxydation mit SeO_2 bildet sich hieraus ein Gemisch, aus dem nach häufigem Umkrystallisieren aus n/100 HCl, 50proz. H_2SO_4 oder HClO_4 unter Kontrolle des UV-Spektrums geringe Mengen Erythropterins erhalten werden. Dieselbe Substanz bildet sich, wenn man das 2-Amino-6,8-dioxy-9-oxyacetonylpteridin mit Bromsuccinimid behandelt, und das Brom gegen -OAc austauscht. Auf beiden Wegen erhält man aus 2 g 2-Amino-6,8-dioxy-9-oxyacetonylpteridin nach Verseifung und Krystallisation einige mg eines mit natürlichem Erythropterin identischen Produktes. Das 2-Amino-6,8-dioxy-9-acetonylpteridin, 2-Amino-6,8-dioxy-9-oxyacetonylpteridin wirken wie das Erythropterin selbst im Test gegen *Streptococcus faecalis* R in Konzentrationen von 10–25 γ/cm^3 wachstumsfördernd.

F. WEYGAND, Heidelberg: Über einen neuen Zuckerabbau und die Konstitution des Thiozuckers der Adenylthiomethylpentose⁵⁾ (mit R. Löwenfeld und O. Trauth).

Durch Einwirkung von 2,4-Dinitrofluorbenzol, das von F. Sanger in den letzten Jahren zur Charakterisierung von endständigen Aminosäuren in Proteinen viel verwendet worden ist, auf Aldose-oxime in Bicarbonat-Lösung findet ein Abbau zu den nächst niederen Aldosen statt unter Bildung von Dinitrophenol und Freisetzung von Blausäure, die mit CO_2 abgeblasen wird (R. Löwenfeld).



Der Abbau wurde zunächst mit d-Glukose- und d-Mannose-oxim (\rightarrow d-Arabinose), d-Galaktose-oxim (\rightarrow d-Lyxose), d-Arabinose-oxim (\rightarrow d-Erythrose) und d-Xylose-oxim (\rightarrow d-Threose) durchgeführt. — Bezüglich der Konstitution des Thiozuckers der Adenylthiomethylpentose war noch unbekannt, ob die Thiomethyl-Gruppe in 4- oder 5-Stellung steht. Durch Einwirkung von 1 Mol Perjodat auf das Phenylsazon in der Kälte wurden über 50% an Mesoxalaldehyd-bisphenylhydrazon erhalten, woraus sich ein Hinweis auf die 5-Stellung der Thiomethyl-Gruppe ergab. (Insgesamt werden mindestens 4 Mole Perjodat verbraucht). Daraufhin wurde die 6-Thiomethyl-d-glucose von Raymond dem neuen Abbau unterworfen. Die so gewonnene 5-Thiomethyl-d-arabinose gab ein Phenylsazon, das nach Fp, Mischschmp. und Drehung mit dem Phenylsazon des natürlichen Thiozuckers identisch ist. Auch die Sulfoxydosazone zeigen den gleichen Fp. Danach kann der natür-

⁵⁾ Chem. Ber. im Druck.

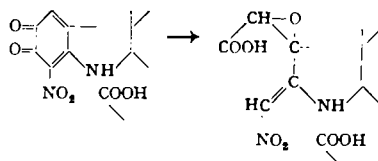
liche Thiozucker nur 5-Thiomethyl-d-arabinose oder 5-Thiomethyl-d-ribose sein. Nach der Verschiedenheit der R_F -Werte von synthetischem und natürlichem Zucker im Papierchromatogramm mit Butanol-Wasser liegt im Thiozucker der Adenylthiomethyl-pentose die 5-Thiomethyl-d-ribose vor (O. Trauth).

Aussprache:

Th. Wieland, Mainz: fragt nach etwaiger Funktion des Thiozuckers als biologischer Methylendonator. Vortr.: Wir haben Vorbereitungen zur Klärung dieser Frage getroffen, wobei Adenylthiomethylpentose, der Thiomethylzucker und die Sulfoxid-Verbindungen, letztere besonders im Hinblick auf die Arbeiten von Barrenscheen mit Sulfoxymethionin, auf ihre Methylendonatorwirkung hin geprüft werden sollen.

H. J. TEUBER, Heidelberg: Zur Kenntnis des Brucins und Kakothelins.

Das Brucin läßt sich bekanntlich mittels Salpetersäure in sein gelb-rotes Nitrochinonhydrat-nitrat, das sog. Kakothelin überführen. Dieser gegen überschüssiges Alkali empfindliche und damit in undurchsichtiger Reaktion veränderliche Stoff wird durch alkalisches Wasserstoffperoxyd zur unbekannten Verbindung $C_{20}H_{23}O_9N_3 + 4 H_2O$ abgebaut (Ausbeute 76–79%). Dieser Monoaminoxid-dicarbonsäure wird folgende Teilstruktur als Glycidsäure mit einer Nitromethylen-Gruppierung zuerteilt:



Die Reaktion erinnert bezüglich der Decarboxylierung an die Bildung des Nitroisobutylen aus α -Nitro-dimethylacrylsäureester durch bloße Alkalieinwirkung. Sie könnte, sofern nitrierte o-Chinone zugänglich sind, auch allgem. zur Darstellung von Nitroolefinen geeignet sein.

Die Aufarbeitung der stark glaubsalz- und peroxyd-haltigen Mutterlauge (Bariumhydroxyd hatte keine Vorteile) erfolgte nach SO_2 -Reduktion durch Phenol-Extraktion, woraufhin zwei weitere unbekannte Säuren als Perchlorate isoliert werden konnten: $C_{11}H_{22}O_7N_2$ (> 10% dTh.) und $C_{20}H_{24-26}O_7N_2$ (wird durch Alkali verändert). Anderweitig und nur unter bestimmten Voraussetzungen fiel als drittes Nebenprodukt die Säure $C_{11}H_{23}O_8N_2 + 3 H_2O$ an, in der außer der Aminoxyd-Gruppierung die einer α -Oxysäure mit tert. Hydroxyl vorliegen dürfte.

Die Einwirkung von Perameisensäure führte sowohl beim Kakothelin als auch dem nicht nitrierten Chinon und Brucin zur alkalischen Säure $C_{20}H_{24}O_7N_2$ (30–45% d. Th.). Im Falle des Brucins wurde etwas konz. Schwefel- oder Perchlorsäure zugesetzt, um die Abspaltung der Methoxyle zu erleichtern.

Jene Stoffe konnten papierchromatographisch mittels Isobuttersäure getrennt und durch Diezokuppelung sichtbar gemacht werden.

Auch in der Pseudobrucin-Reihe sind jene Abbaureaktionen durchführbar.

Aussprache:

S. Hünig, Marburg: In der Abbausäure erscheint der Amin-Stickstoff als Vinylenhomologes des Nitramids. Damit wird seine geringe Basizität verständlich.

F. REINARTZ, Karlsruhe: Über die Lipide der Preßhefe⁹⁾.

E. KOFRÁNYI, Dortmund: Proteinhydrolyse bei Anwesenheit von Kohlehydraten.

Jeder Bausteinanalyse von Eiweiß geht eine Hydrolyse voraus, bei der erhebliche Verluste an Protein eintreten können. Während wir Mittel besitzen, die Huminbildung bei der Hydrolyse reiner Proteine zu unterdrücken (z. B. durch Titan, Zinn oder Quecksilbersalze), versagen sie bei Anwesenheit größerer Kohlehydratmengen. Daher fehlen auch befriedigende Analysen für pflanzliche Nahrungsmittel völlig.

Es müssen Kohlehydrate und Eiweißbestandteile getrennt hydrolysiert werden. Das läßt sich durch Kochen mit 5-n-Ameisensäure erreichen, die in 13 h alle Stärke aufspaltet, so daß sich die Glukose nach Bertrand quantitativ nachweisen läßt. Meist genügt es 8 h zu hydrolysieren: die Stärke ist dann völlig gelöst, das Eiweiß ebenfalls, aber nur geringfügig gespalten, die Cellulose ist nicht gelöst und wird abfiltriert.

Nimmt man dann eine Fällung mit Quecksilberacetat bei Anwesenheit von Carbonaten bei pH 7–8 vor (C. Neuberg), so werden Proteine, Peptone und Aminosäuren fast quantitativ als basische Salze der entsprechenden Carbinaminsäure gefällt. Nach ihrer Abtrennung von der Kohlehydrat-Lösung werden sie in 3 h mit starker Salzsäure völlig hydrolysiert, ohne daß Humin auftritt. Das vorhandene Quecksilber wirkt als starker Hydrolysebeschleuniger. Es läßt sich nachher durch H_2S entfernen.

Vortr. untersuchte, wie weit die einzelnen Aminosäuren bei diesem Verfahren geschädigt werden. Von den 20 untersuchten Aminosäuren wurden alle vollständig wiedergefunden, mit Ausnahme des Cystins. Dieses wird durch Kochen mit Salzsäure bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen fast völlig zerstört. Merkwürdigerweise bleibt das Methionin unzerstört. Der Stickstoff des Cystins wird quantitativ als Ammoniak wiedergefunden, sein Schwefel quantitativ in elementarer Form, gut filtrierbar und zum Wägen geeignet.

Nach Neuberg werden bei Aminosäuren, Peptonen und Proteinen im Mittel 96–97% gefällt, die Verluste betragen also 3–4% — mit Ausnahme von Prolin und Oxyprolin, die 25% Verlust aufweisen. Wir konnten durch eine leichte Abänderung der Fällungsmethode die Verluste auf

1–2% drücken. Überraschenderweise traten bei der Hydrolyse von Nahrungsmitteln 4–6% Verluste auf. Bei reinen Eiweißsubstanzen, wie z. B. Casein betragen sie keine 2%. Es war anzunehmen, daß diese erhöhten Stickstoff-Verluste eiweißfremden Stickstoff betrafen.

Es wurde darum das Verhalten von Purinen bei der Neuberg-Fällung untersucht. Dabei zeigte sich, daß Purine ein unterschiedliches Fällungsverhalten zeigen: haben sie in der Molekel keine Amino-Gruppen, so fallen sie nicht mit, sind solche vorhanden, so tritt eine Fällung ein, allerdings nicht quantitativ.

Damit sind die Verluste bei der Fällung von Nahrungseiweiß mit Quecksilber bei Anwesenheit von Carbonaten aufgeklärt: sie betreffen Purin-Stickstoff, nicht aber Aminosäure-Stickstoff.

Aussprache:

K. Heyns, Hamburg-Volksdorf: Gemische von Kohlenhydrat mit Proteinen verhalten sich anders als Glykoproteide. Mit 70proz. Schwefelsäure bilden die Kohlenhydrate beim Anwärmen dunkelfarbige abtrennbare Rückstände; Eiweiß geht in Lösung und kann nach Verdünnen normal hydrolysiert werden. Glykoproteide dagegen bilden keine abtrennbaren Rückstände. Ketzucker werden in besonderem Maße durch Säuren (konz. HCl) in unlösliche Produkte umgewandelt. G. Michel, Münster: Hinweis auf die Hydrolyse mit Ameisensäure und Salzsäure, die zu keinem Verlust von Cystin führt.

L. BIRKOFER, Heidelberg: Die Farbstoffe des *Bacterium fluorescens*; ein neues Bacteriochlorophyll.

Das zur *Pseudomonas*-Gruppe gehörende *Bacterium fluorescens* produziert ein leuchtend gelbgrün fluoreszierendes Pigment, das nach unseren Untersuchungen¹⁰⁾ nicht einheitlich ist. Chromatographisch konnte es in Lactoflavin und chromopolypeptidartige Farbstoffe zerlegt werden. Von den Aminosäuren des Polypeptid-Restes wurde Arginin als Flavivanat isoliert. — Während Lactoflavin und die ausschließlich wasserlöslichen Chromopolypeptide an das Nährmedium abgegeben werden produziert das *Bact. fl.* auch noch Pigmente, die im Bakterienleib verbleiben und daraus mit Aeton extrahiert werden können. Der dabei erhaltene blaugrüne in der Farbnuance an Chlorophyll erinnernde Farbstoff wurde an Puderzucker chromatographiert, wobei eine Trennung in ein grünes und ein rotes Pigment erzielt wurde. Das grüne Pigment hat zwei charakteristische Banden bei 655 und 577 m μ . Im Gegensatz zum Chlorophyll zeigt das grüne Fluoreszenzpigment ebenso wie das Bacteriochlorophyll keine Rotfluoreszenz. Da das Pigment in seinem Spektrum mit keinem der bekannten Chlorophylle übereinstimmt und wie diese Magnesium komplex gebunden enthält, muß es sich um ein neues Bacteriochlorophyll handeln. Eigenartig sind die Bildungsbedingungen. Es wird nur im Dunkeln gebildet; werden die Bakterien während des Wachstums belichtet, so tritt kein grünes Pigment auf. Da Chlorophyll, wenn es nicht mit Eiweiß symplexartig verknüpft ist, außerordentliche Lichtempfindlichkeit aufweist, besteht die Möglichkeit, daß das grüne Fluoreszenzpigment im *Bacterium* zwar gebildet wird, aber nicht an Eiweiß gebunden vorliegt und deshalb durch Licht sofort wieder zerstört wird.

Das rote Pigment fluoresziert lebhaft rot und zeigt scharfe an ein Porphyrin erinnernde Banden: 621, 593,5 (schwach), 565, 528, 493,5 und 436 m μ (E. A.). In 25proz. Salzsäure hat das Bacterioporphyrin folgendes Spektrum: 593, 573, 550, 427 m μ (E. A.).

Aussprache:

H. Fink, Köln: Zur Identifizierung von Porphyrin-Spuren eignet sich die Aufstellung der pH -Fluoreszenzkurven. Wir konnten 1929 auf diese Weise das Porphyrin des Gesunden-Harns eindeutig als Koproporphyrin I identifizieren. R. Grewe, Kiel: Es wäre interessant zu wissen, ob das wasserlösliche Chromopolypeptid mit den von A. Todd untersuchten Actinomyceten-Farbstoffen chemisch verwandt ist. Vortr.: Auf Grund der bisher bekannten chemischen Eigenschaften ist es nicht wahrscheinlich, daß das Chromopolypeptid mit den Actinomycinen verwandt ist.

D. JERCHEL, Heidelberg u. Mainz: Invertseifen als Antimykotika.

Die das Wachstum der pathogenen Hautpilze *Epidermophyton Sabouraud* und *Trichophyton gypsum* hemmende Wirkung von verschiedenen Invertseifen und der Zusammenhang mit der Konstitution dieser Verbindungen wurde im Plattenkulturversuch geprüft und eine Reihe von Phosphonium-Verbindungen dazu neu dargestellt. Die leicht in reiner Form darstellbare Invertseife Dodecyl-triphenyl-phosphoniumbromid zeigte auch bei weiteren Pilzarten (*Trichophyton niveum* und *granulosum*, *Mikrosporon Audouini* und *gypseum*) und bei verschiedenen Bakterien gute wachstumshemmende Wirkung. Nach Feststellung der Verträglichkeit auf der Haut konnte diese Substanz im klinischen Versuch bei durch Pilze bedingten Hautkrankheiten mit Erfolg verwendet werden¹¹⁾.

L. JÜRGEN-LOHMANN, Köln: Teilchengröße, Grenzflächenspannung und Zeta-Potential bei Emulsionen.

W. KERN und R. GEHM, Mainz: Untersuchungen an starren Fadenmolekeln. (Vorgetr. von W. Kern).

Unter starren Fadenmolekeln sollen solche linear gebauten Molekeln verstanden werden, bei denen sich die langgestreckte Gestalt auch bei Annahme einer freien Drehbarkeit um alle vorhandenen Einfachbindungen nicht ändert. Solche Molekeln sind z. B. die Polyene mit kumulierten Doppelbindungen und besonders Polyphenylene, bei denen die Verknüpfung der Benzolringe ausschließlich in para-Stellung erfolgt ist. Leider sind die einfachen Polyphenylene, wie Diphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl usw. zwar zugänglich, aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit

¹⁰⁾ L. Birkofer u. A. Birkofer, Z. Naturforsch. 3b, 136 [1948].

¹¹⁾ Ausführl. Veröffentlichung d. Ergebnisse bei D. Jerchel u. J. Kimmig, Chem. Ber. 83, 277 [1950] u. D. Jerchel, Klin. Wschr. 28 [1950] im Druck.

zu Untersuchungen wenig geeignet. Eine Erhöhung der Löslichkeit kann man durch Einbau von Seitenketten erwarten. Man erhält in Benzol lösliche Polyphenylene mit seitenständigen Methyl-Gruppen durch Kondensation von 3,3'-Dimethyl-4,4'-dijod-diphenyl mit Kupferpulver nach *Ullmann*. Es gelang so, Produkte bis zu einem kryoskopisch bestimmten Durchschnittsmolegewicht von etwa 1000, also etwa 10 Phenyl-Ringen in gerader Kette herzustellen. Viscositätsmessungen in benzolischen Lösungen ergaben, daß die Viscositätszahl η_{sp} nicht proportional dem Molegewicht, sondern wesentlich stärker ansteigt. Die vorläufigen Meßergebnisse sprechen für die *Kuhnsehe* Beziehung $\eta_{sp} = K \cdot M^a$ für $a \sim 4$.

H. GERISCHER, Göttingen: *Die Elektronenaustauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential an der Fe(2)-Fe(3)-Elektrode.*

Es wird ein einfacher Redoxprozeß des Typs: $M^{(nM)+} \rightleftharpoons M^{n+}$

an einer idealen, unangreifbaren Elektrode betrachtet. Aus der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung:

$$(1) \quad P_{gl} = P_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{A}{a}$$

und dem kinetischen Ansatz:

$$(2) \quad i^+ = k \frac{a}{g^*} f(P); \quad i^- = K \cdot \frac{A}{g^*} F(P)$$

(A = Aktivität des oxydierenden Ions; a = Aktivität des reduzierenden Ions; g^* = Aktivitätskoeffizient des aktivierten Zwischenzustandes) mit der Gleichgewichtsbedingung:

$$(3) \quad i^+ = i^- = i_0 \text{ bei } P = P_{gl}$$

läßt sich für die Steigung der stationären Stromspannungskurve beim Durchgang durch das Gleichgewichtspotential folgende Beziehung ableiten

$$(4) \quad \left(\frac{dP}{di} \right)_0 = \frac{RT}{F} \left[\frac{1}{i_0} + \left(\frac{d \ln A}{di} \right)_0 - \left(\frac{d \ln a}{di} \right)_0 \right]$$

Bei Überschuß von Fremdelektrolyt, allein durch Diffusion bestimmten Konzentrationsänderungen der potentialbestimmenden Ionen und starkem Rühren des Elektrolyten gilt

$$(5) \quad \left(\frac{d \ln A}{di} \right)_0 = \frac{1}{i_{gr}}; \quad \left(\frac{d \ln a}{di} \right)_0 = - \frac{1}{i_{gr}} \quad \left(i_{gr}, i_{gr}^* = \text{Grenzstrom für Umladung von A bzw. a} \right)$$

Die Gleichgewichtstromdichte i_0 kann also in diesem Fall aus Polarisationsmessungen nach Bestimmung der Grenzströme errechnet werden.

An einer Pt-Elektrode in stark schwefelsauren Fe^{2+}/Fe^{3+} -Lösungen wurde die Proportionalität von i_0 mit der Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Konzentration bei konstantem Potential bestätigt. Beim Normalredoxpotential ist $i_0 \approx 300 \cdot c \text{ mA cm}^{-2}$.

Bei konstanter Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Konzentration ergab sich für i_0 , wie erwartet, eine exponentielle Abhängigkeit vom Potential.

Die Pt-Elektrode kann außerordentlich leicht vergiftet werden. Besonders wirksam sind Arsen und Schwefel. i_0 kann durch Vergiftung bis unter 1% des normalen Wertes absinken.

Ein Zusatz von Chlorid erhöht dagegen die Gleichgewichtsstromdichte um 20–30%. i_0 steigt mit der Chloridkonzentration analog einer Adsorptionsisotherme an.

Es zeigte sich ferner, daß i_0 unmittelbar nach einer stärkeren Polarisation der Elektrode wesentlich erniedrigt ist und erst allmählich wieder auf den normalen Wert ansteigt.

W. HANS, Bonn: *Betrachtung physikalisch-chemischer Gleichgewichtsbedingungen.*

Es wird darauf hingewiesen, daß die systematische Anwendung der Gleichung für ein statisches Gleichgewicht $\sum \mathcal{R} = 0$ auf physikalisch-chemische Probleme zu der Formulierung eines Vektors $\mathcal{D} = -\text{grad } \mu$ (μ = chemisches Potential) führt, wobei \mathcal{D} als chemische Feldstärke bezeichnet werden muß. Die übliche Bezeichnung von $\text{grad } \mu$ als Kraft ist hiernach nicht folgerichtig. Die Kraft (\mathcal{R}_D) ergibt sich vielmehr erst nach Multiplikation der Feldstärke mit einem Kapazitätsfaktor, als welcher das Mol anzusehen ist: $\mathcal{R}_D = \mathcal{D} \cdot n$. (Analog einer elektrischen Kraft $\mathcal{R}_E = \mathcal{E} \cdot Q$, mit \mathcal{E} = elektrische Feldstärke, Q = Ladung). Das Mol tritt hierbei nicht als dimensionslose Zahl, sondern als Größe mit eigener Dimension auf. Nur so wird ein Widerspruch mit der Definition $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)$ vermieden.

Aus der Bedingung $\sum \mathcal{R} = 0$ lassen sich die bekannten Gleichgewichtsbedingungen für die verschiedensten Systeme ohne weiteres exakt ableiten, z. B. die Gleichung für das Gleichgewicht Elektrode/Lösung aus dem Ansatz $\mathcal{R}_D = -\mathcal{R}_E$, die hypometrische Formel aus $\mathcal{R}_D = -\mathcal{R}_S$ (\mathcal{R}_S Kraft im Schwerfeld), die Gleichung $\mu_1 = \mu_2$ aus $\mathcal{R}_D = -\mathcal{R}_D^I$.

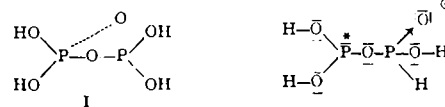
B. BLASER, Düsseldorf: *Über eine neue Säure des Phosphors.*

Wenn Phosphortrihalogenide (vorzugsweise Phosphortribromid wurde verwandt) in verdünnten wäßrigen Lösungen von Natriumbicarbonat hydrolysiert werden, kann durch bestimmte Aufarbeitung der Reaktionslösungen (Neutralisieren mit Bromwasserstoff, Eindampfen, Fällen mit Alkohol, Abtrennen von begleitendem Natriumsubphosphat aus stark alkalischen Lösungen) das Trinatriumsalz einer bisher nicht beschriebenen Säure des Phosphors gewonnen werden: $Na_3HP_2O_6 \cdot 12 H_2O$. Im Vacuum bei 100° kann dieses Hydrat ohne Zersetzung zur wasserfreien Verbindung $Na_3HP_2O_6$ entwässert werden. Da diese Verbindung durch Oxydation mit Jod in bicarbonat-alkalischen Lösungen in das Natriumsalz der Unterphosphorsäure übergeführt wird und durch Einwirkung

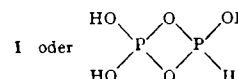
von Brom oder Chlor in bicarbonat-alkalischen Lösungen zu dem Natriumsalz der Pyrophosphorsäure oxydiert wird, ist die neue Verbindung das Anfangsglied der Reihe $H_4P_2O_6 \rightarrow H_4P_2O_6 \rightarrow H_4P_2O_7$. Da die neue Verbindung durch Hydrolyse in mineralischer Lösung in 2 Molekeln phosphorige Säure gespalten wird, wird der Name: „diphosphorige Säure“ vorgeschlagen und für die Salze der diphosphorigen Säure der Name: „Diphosphite“. Von der pyrophosphorigen Säure $H_4P_2O_5$ *Amats* ist die neue Verbindung durch ihre Eigenschaften scharf unterschieden, da die pyrophosphorige Säure *Amats* auch in alkalischer Lösung leicht hydrolysiert wird und bei der Oxydation durch Halogene in 2 Molekeln Ortho-phosphorsäure H_3PO_4 gespalten wird.

Aussprache:

O. Schmitz-Dumont, Bonn: Die Entscheidung, ob in der diphosphorigen Säure ein H-Atom an Phosphor gebunden enthalten ist, dürfte sich leicht durch Austauschversuche mit D_2O erbringen lassen. Falls ein H direkt an P gebunden ist, würde dieses gegen D nicht ausgetauscht. **F. Hein**, Jena: Regt an, zwecks Veresterung der diphosphorigen Säure Diazomethan zu verwenden. **E. Baumgärtel**, Dresden: hält die angegebene Strukturformel (I)



nicht gut für möglich, da (s. Elektronenformel) eine Beziehung zwischen Elektronenpaar (*) mit dem semipolaren Sauerstoff nicht denkbar ist. **Vortr.**: Die beiden für möglich gehaltenen Strukturformeln



drücken das chemische Verhalten der diphosphorigen Säure gut aus. Nachdem die neue Verbindung nunmehr analysenrein vorliegt, können jetzt physikalische Methoden zur Strukturaufklärung benutzt werden. **Th. Wieland**, Mainz: Treten Ester der diphosphorigen Säure bei der Alkoholyse von PCl_3 oder PBr_3 auf? **Vortr.**: Die Alkoholyse von Phosphortrihalogeniden wurde bisher von mir nicht untersucht. **W. Klemm**, Kiel: Überraschend ist der leichte Übergang der Diphosphorigen in die Unterphosphorsäure. Es wäre daher sehr erwünscht, wenn die Konstitution der Unterphosphorsäure endgültig geklärt würde, was wohl am leichtesten über die Ramanspektren erfolgen könnte. — Sollte es sich bei den aus dem Schmelzfluß erhaltenen Pyrophosphiten nicht um aggregierte Phosphate handeln, ähnlich wie man es bei den Metaphosphaten kennt?

H. SCHÄFER, Stuttgart: *Über die Bildungsaffinität des Siliciummonoxyds* (nach Untersuchungen mit **R. Hörrnle**).

Bei 1000–1200° C ist nicht das amorphe Siliciummonoxyd, sondern ein heterogenes Gemenge von Si und SiO_2 als Bodenkörper stabil. Die mit diesen Bodenkörpern im Gleichgewicht stehende Gasphase hat innerhalb der Analysengenauigkeit die Zusammensetzung SiO . Dies zeigten Versuche, bei denen genau bekannte Si-Mengen mit einem SiO_2 -Überschuß bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum auf 1200° erhitzt wurden. Si und SiO_2 haben bei der Versuchstemperatur noch keinen merklichen Sublimationsdruck. Literaturangaben, die auf höhere Drucke schließen lassen, sind offenbar wegen Bildung leichtflüchtiger Suboxyde zu hoch ausgefallen (Reaktionen mit dem Tiegelmaterial).

Die Messung der Drucke erfolgte in Quarzglasgefäßen nach der Effusionsmethode. Dabei wurden die experimentell bedingten Abweichungen von der idealen Effusionsformel durch Eichung der Effusionsöffnungen mit Quecksilber-Dampf berücksichtigt.

Bei der Messung der SiO -Drucke bei 1000–1200° C war zu beachten, daß im Reaktionsraum nur dann der SiO -Gleichgewichtsdruck herrschte, wenn der aus Si + SiO_2 -Briketts bestehende Bodenkörper in ausreichender Menge vorlag.

Die schließlich auf Grund der Reaktion $SiO_{gas} = \frac{1}{2} Si_{fest} + \frac{1}{2} SiO_{fest}$ bei 1000–1200° gemessenen SiO -Drucke entsprechen der Beziehung

$$\lg P_{SiO} = - \frac{77,0 \cdot 10^3}{4,57 T} + \frac{37,1}{4,57} + 2,881$$

Daraus erhält man für die mittlere Temperatur von 1398° K die Bildungswärme des $SiO_{gas} = 26,0$ kcal und seine Entropie = 60,7 cal.

Benutzt man an Stelle der unbekannten spezifischen Wärme des SiO_{gas} die des CO , so erhält man weiter bei 298° K: für SiO_{gas} die Bildungswärme = 23,3 kcal und die Normalentropie = 49,2 cal.

Für das gasförmige Siliciummonoxyd wurde hier die einfache Molekülgröße SiO angenommen. Die Existenz größerer Molekeln läßt sich bisher im untersuchten Temperaturbereich jedoch nicht grundsätzlich ausschließen. Hierüber sind weitere Untersuchungen im Gange.

Aussprache:

W. Klemm, Kiel: Es sollte noch einmal geprüft werden, wie weit sich bei höheren Temperaturen Si in SiO_2 bzw. O in Si löst. Ferner liegt bei solchen Untersuchungen oft eine Schwierigkeit darin, daß sich das Gleichgewicht verhältnismäßig langsam einstellt.

H. BODE, Hamburg: *Über die Kristallstruktur einiger Fluorokomplexe.*

Von den Komplexen der Art $MeXF_6$ sind nur wenige kubisch kristallisierende Vertreter bekannt; die meisten Vertreter gehören zum rhomboedrischen System, wie z. B. die Rb_3 , NH_4 , Cs - und Tl -hexafluoroantimonate (V), deren Struktur von *Schrevelius* aufgeklärt wurde ($BaSiF_6$ -Typ). Im Anschluß an die eigenen Arbeiten über das KPF_6 (kubisch) wurde das $KSbF_6$ untersucht. Auch diese Verbindung kristallisiert im Gegensatz zu den Literaturangaben im kubischen System. Pulverdiagramme und Einkristallaufnahmen führten auf eine Elementarzelle von $a = 10,1 \text{ Å}$ mit 8 Molekeln. Die Raumgruppe ist T_h mit

8 Antimon-Ionen in (a), 8 Kalium-Ionen in (b) und 48 Fluor-Ionen in der allgem. Punktlage (e) mit $x = 0,09$, $y = 0,13$ und $z = 0,06$.

Die Struktur lehnt sich an den CsCl-Typ an; an Stelle der Cl-Ionen treten die komplexen SbF_6^- -Ionen. Dabei umgeben die Fluor-Ionen das Antimon in einem etwas verzerrten Oktaeder. Die Oktaeder sind um die Raumdiagonale als dreizählige Achsen gegeneinander so verdreht, daß die Drehachsen windschief zueinander stehen. Diese besondere Anordnung bedingt, daß die Elementarzelle nicht nur eine Molekel wie beim CsCl-Typ enthält, sondern durch Verdoppelung der Zellkonstanten eine Zelle mit acht Molekeln entsteht. Diese nur durch die Lage der Fluor-Atome bedingte Vergrößerung der Zelle ist röntgenographisch durch eine Reihe von schwachen Reflexen mit ungeraden Indices (aber $h + k + l = \text{gerade}$) belegt.

Bei den größeren Alkali-Ionen ist die Struktur nach Schrevelius durch eine rhomboedrische Elementarzelle zu beschreiben, die sich vom CsCl-Typ durch eine Stauchung in Richtung der dreizähligen Achse ableitet. (Rhomboederwinkel $\alpha = 96^\circ$).

R. HOPPE, Kiel: Neuere Untersuchungen an Fluorokomplexen.

Es wird über Messungen und Rechnungen berichtet, die gemeinsam mit E. Huss durchgeführt wurden.

1. Der Versuch, die offensichtlich vorhandene Stabilität der Fluorokomplexe der vierwertigen Stufe durch Modellrechnungen zu begründen, verlief nur teilweise erfolgreich. Die richtige Größenordnung der Bildungswärmen erhält man nur bei Berücksichtigung der Polarisierbarkeit; jedoch sind dann die Fehlergrenzen der Rechnung so groß, daß eindeutige Aussagen nicht mehr möglich sind.

2. Die magnetische Untersuchung der Verbindungen $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $\text{K}_3[\text{CoF}_7]$, $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ und $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ ergab beim $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, daß ein normaler Komplex vorliegt. Auch $\text{K}_3[\text{CoF}_7]$ steht den normalen Komplexen nahe, jedoch findet schon Übergang zum Durchdringungskomplex statt. $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ dagegen steht den Durchdringungskomplexen nahe und ist demnach der erste mit Sicherheit bekannte Durchdringungskomplex, der nur F^- -Liganden enthält. $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ ist im Gegensatz zu anderen Komplexen des dreiwertigen Kupfers paramagnetisch, also anscheinend ein normaler Komplex.

Eine approximative quantenmechanische Berechnung der Elektronendichte längs der Me-F-Achse in diesen Komplexen stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein.

3. Es wurde die Einwirkung von F_2 auf $\text{M}[\text{AuCl}_4]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) untersucht. Als vorläufige Ergebnisse werden mitgeteilt: Die Reaktionsendprodukte $\text{M}[\text{AuF}_6]$ sind hellgelbe, durch Wasser sehr leicht zersetzliche Verbindungen. Ferner wurden zwei rote Zwischenprodukte abgefangen, von denen das eine etwa der Zusammensetzung $\text{M}[\text{AuCl}_2\text{F}_2]$ und das andere $\text{M}[\text{AuF}_5]$ entspricht. Letzteres entwickelt mit Wasser Gasblasen und enthält vielleicht Gold in höherer Wertigkeit als drei. Setzt man bei der Reaktion mit F_2 gemäß $\text{CsAuCl}_4 + \text{CsCl} + 3 \text{F}_2 = \text{Cs}_2\text{AuF}_6 + 5/2 \text{Cl}_2$ Alkalichlorid hinzu, so entstehen hellgelbe, sehr leicht zersetzliche Produkte, deren Zusammensetzung für die Anwesenheit von vierwertigem Gold spricht. Mit Wasser findet starke Gasentbindung statt. Die Ergebnisse müssen noch weiter gesichert werden.

E. HERTEL, Kiel: Spinellbildung aus basischen Chromaten.

Eine systematische Untersuchung der Fällungen, die bei der Reaktion von wäßrigen Lösungen von Zinksalzen einerseits und Chromaten andererseits entstehen, zeigt, daß ein neutrales Zinkchromat aus wäßrigen Lösungen nicht zu erhalten ist, daß nur zwei definierte basische Zinkchromate: $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCrO}_4$ (I) und $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCrO}_4$ (II) mit charakteristischem Röntgendiagramm existieren, und daß die technischen Zinkchromate Gemenge von basischem Zinkchromat (II) mit Doppelsalzen: 2Alkalichromat-1Zinkchromat sind. Verbindung II ist bei 150° noch völlig stabil, bei 250° gibt sie 3 Mol Wasser ab und zerfällt in ZnO , das ein scharfes Röntgenogramm liefert, und Zinkchromat, das sich durch 8 schwache Röntgeninterferenzen verrät. Bei 350° zerfällt ZnCrO_4 unter Sauerstoff-Abgabe in Zinkoxyd und Zinkchromspinell, der im Gegensatz zu den von Hüttig dargestellten Sinterspinellen durch exakte Spinelllinien charakterisiert ist. Wie ZnCrO_4 verhalten sich auch $\text{CoCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dagegen zeigt CdCrO_4 bis 750° keine Veränderung. In Wasserstoffatmosphäre hingegen wandelt sich CdCrO_4 in Cd-Cr-Spinell um, der ein charakteristisches Röntgenogramm aufweist, während das freiwerdende CdO röntgenamorph ist. BaCrO_4 wird in Wasserstoffatmosphäre sehr langsam zu $\text{BaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ reduziert, PbCrO_4 zu Pb und röntgenamorphem Cr_2O_3 . Bemerkenswert ist, daß die Reduktion von ZnCrO_4 durch H_2 selbst bei 240° noch ein Produkt liefert, dessen Röntgenogramm deutlich die Linien des Zinkchromspinells zeigt.

Die Untersuchung der Kinetik der Spinellbildung deutet darauf hin, daß das Primäre für den Zerfall der Chromate die Umwandlung des Chromatgitters in das Spinellgitter ist. Hierbei werden Sauerstoff und überschüssiges Oxyd abgeschieden, ohne daß bei der herrschenden Temperatur das Gitter des Oxyds aufgebaut werden kann.

Am 24. April 1950

O. GLEMSER, Aachen: Molybdänblau, Wolframblau und verwandte Verbindungen (mit Dr. Lutz und Dipl.-Chem. Naumann).

Molybdänblau und Wolframblau können in komplexe und einfache Verbindungen unterteilt werden, letztere umfassen oxydische Blauverbindungen und Blauoxydhydrate.

1) Oxydische Blauverbindungen. Molybdän bildet zwei definierte, violettblaue Oxyde Mo_9O_{28} und Mo_9O_{23} , die in ihrer Schichtenstruktur¹²⁾ einander sehr ähnlich sind. Wenig reduziertes, blaues MoO_3
¹²⁾ A. Magnelli, Act. chem. Scand. 2, 501 [1948].

(etwa $\text{MoO}_{2,97}$) mit dem Röntgendiagramm des MoO_3 ist nach elektronenoptischen Aufnahmen nicht homogen, sondern eine Mischung von MoO_3 und Mo_9O_{23} . Beim blauen $\text{WO}_{2,97}$ – $\text{WO}_{2,95}$, das nur das Gitter des WO_3 aufweist, ist noch nicht geklärt, ob eine ähnliche Mischung wie beim Mo vorliegt. Ein definiertes blaues Wolframoxyd $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ¹³⁾ mit Schichtengitter ist wie WO_3 strukturell mit dem kubischen blauen ReO_3 verwandt, das als Rheniumblau bezeichnet wird. Vanadiumblau $\text{V}_{12}\text{O}_{36}$ ¹⁴⁾ besitzt eine ähnliche Schichtenstruktur wie Mo_9O_{26} und Mo_9O_{23} . Schließlich wird noch Titanblau (wenig reduziertes TiO_2 , etwa $\text{TiO}_{1,97}$) und Niobblau (wenig reduziertes Nb_2O_5) erwähnt.

2) Blauoxydhydrate. Schlämmt man MoO_3 in Salzsäure auf und reduziert mit Zink, so werden nacheinander gebildet: blaues $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Reduktionsstufe $\text{MoO}_{2,75}$), blaues $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, bordeauxrotes $\text{MoO}_{2,20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und olivgrünes $\text{MoO}_{2,00} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindungen haben ein charakteristisches Pulverdiagramm; bei den blauen Verbindungen wurde der Wassergehalt durch isobaren Abbau ermittelt. Bei der roten und olivgrünen Verbindung sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen, doch steht fest, daß bei der thermischen Zersetzung des olivgrünen $\text{MoO}_{2,00} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ neben Wasser auch Wasserstoff abgespalten wird. Bei der Oxydation im festen Zustand, wie in wäßr. Aufschlämmung kann man zu den gen. Verbindungen in umgekehrter Reihenfolge kommen. Als Endprodukt der Reaktion tritt dann MoO_3 auf. Vortr. nennt diese Verbindungen genotypische Verbindungen, die sich vom MoO_3 ableiten. Reduziert man in gleicher Weise WO_3 , so können blaues $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3$, blaues $\text{H}_{0,33}\text{WO}_3$ und violettes $\text{H}_{0,5}\text{WO}_3$ gewonnen werden. $\text{H}_{0,5}\text{WO}_3$ gibt bei der thermischen Zersetzung Wasser und Wasserstoff ab; es kristallisiert praktisch im ReO_3 -Typ und stellt demnach das Wasserstoff-Analogon der Wolframbronzen dar, die mit Na_xWO_3 formuliert werden und im Perowskit-Typ auftreten können, der dem ReO_3 -Typ nahe verwandt ist. Auch diese beschr. Verbindungen stellen eine genotypische Reihe dar, die sich vom WO_3 ableitet.

Ganz andere Verbindungen werden erhalten, wenn man als Ausgangsmaterial beispw. $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder H_2WO_4 wählt. Durch Reduktion von aufgeschlämmter Molybdänsäure in Wasser kommt man zu blauem $\text{MoO}_{2,60} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit eigenem Röntgendiagramm, das beim isobaren Abbau das Wasser kontinuierlich abgibt. Die Reduktion von H_2WO_4 führt zu blauem $\text{WO}_{2,52} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ebenfalls mit charakterist. Debye-Scherrer-Diagramm. Weitere Blauverbindungen sind durch Synthese aus den Säuren mit Metall im zugeschmolzenen Rohr darzustellen; die Untersuchungen hierüber sind noch im Gange.

Molybdänblau und Wolframblau werden also nicht durch eine einzige Verbindung repräsentiert, noch besitzen sie eine einheitliche Reduktionsstufe, vielmehr kommt es auf das Ausgangsmaterial, das angewandte Reduktionsmittel und die Dauer der Einwirkung des Reduktionsmittels an, welche Verbindungen gebildet werden.

FR. HEIN, Jena: Über die Löslichkeit von Innerkomplexen in Gegenwart von Neutralsalzen.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete die Beobachtung, daß unter den Innerkomplexen des Chroms lediglich diejenigen mit Aminosäuren (z. B. Cr(Glycin)₃ und Cr(Alanin)₃) sich resistent gegenüber Phenylmagnesiumbromid verhielten, d. h. hiermit keine Phenylchrom-Verbindungen ergaben. Es wurde daraus geschlossen, daß diesen Verbindungen die erheblich homöopolare Bindungsart der typischen Innerkomplexe (wie Chrom-acetylacetonat) und ebenso die völlige Ladungslosigkeit derselben abging, was durch die Schwerlöslichkeit speziell in organischen Medien und auch durch die geringe Flüchtigkeit gestützt wurde. Das Gesamtverhalten sprach für einen mehr heteropolaren Bau von Zwitter-Ionen- bzw. Betain-Charakter und führte zu der Auffassung, daß demgemäß die Löslichkeit in Wasser durch Neutralsalze entschieden im Sinne einer Steigerung beeinflusst werden müßte. Diese Annahme erwies sich als weitgehend zutreffend. Außerdem ergaben sich hinsichtlich der Größe der Effekte eine Reihe von Beziehungen zu der Natur und Konzentration der eingesetzten Salze, die nur auf Grund der modernen Elektrolyththeorie einigermaßen befriedigend gedeutet werden können. Zu erwähnen ist hier die Feststellung von Ionenreihen von der Art, wie sie von P. Pfeiffer bezüglich der Aminosäuren und von anderer Seite bei den Eiweißsubstanzen beobachtet wurden, des weiteren die additive Ionenwirkung von Kationen und Anionen und schließlich der starke Einfluß der Ionenladungen. Die Abhängigkeit vom Ionenradius entspricht nur bei den quaternären Ammonium-Ionen der elektrostatischen Theorie, dagegen bedürfen die Befunde bei den Alkali- und Erdalkali-Ionen, bei welchen vermutlich die unterschiedlichen Hydrathüllen das normale Bild verändern, noch der Deutung.

Die speziell bei den an sich wenig löslichen Vertretern der Aminosäure-Komplexe wie Co(Glycin)₃ beobachteten ungewöhnlich starken Löslichkeitserhöhungen ließen in Verbindung mit Änderungen der Farbe auch auf rein chemische Wechselwirkungen schließen, was durch die Isolierung entsprechender Addukte wie $\text{Cu}(\text{Glycin})_2 \cdot \text{SrBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{Co}(\text{Glycin})_3 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt wurde.

Die Sonderstellung der Aminosäure-Innerkomplexe wurde schließlich noch sehr unterstrichen durch die Feststellung, daß die typischen Innerkomplexe (Chrom-acetylacetonat, Nickeldimethylglyoxim usw.) bei Neutralsalz-Zusatz nur Aussalzungen und nie Löslichkeitssteigerungen erfuhren.

Aussprache:

B. Eistert, Ludwigshafen: Nehmen Chelate von unsymmetrischen β -Dicarbonyl-Verbindungen (z. B. Acetessigester) eine Zwischenstellung zwischen den Glykokoll-Komplexen und den Chelaten des Acetylacetons ein? Vortr.: Diesbezügl. Untersuchungen sind im Gang; vermutlich dürften sich

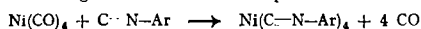
¹³⁾ A. Magnelli, Arkiv Kemi 1, 513 [1950].

¹⁴⁾ F. Aebi, Helv. chim. acta 31, 8 [1948].

die Innerkomplexe z. B. des Acetessigesters im ganzen aber doch weit mehr den Acetylacetonen anschließen. *H. Stamm*, Essen: Muß man nicht, da die Kurve der Lichtbogenabsorption des Chromglycin-Komplexes bei Gegenwart von Erdalkalihalogenen ein neues Maximum aufweist, auch mit einem chemischen Vorgang als Erklärung für die Löslichkeitserhöhung rechnen, und zwar mit Abdrängung der Carboxyl-Gruppe vom Zentralatom durch Halogen? *Vortr.* Sowohl aus der starken Löslichkeitssteigerung wie aus der Farbänderung wurde auf chemische Wirkungen geschlossen. Die Isolierung entspr. Addukte bestätigte dies. Ob dabei allerdings Abdrängung der Carboxyl-Gruppe durch Halogen im merklichem Umfang erfolgt, muß zunächst dahingestellt bleiben. *O. Schmitz-Dumont*, Bonn: Versuche des *Vortr.* deuten darauf hin, daß der Bindungszustand Sauerstoff-Zentralion in den innerkomplexen Glykokoll-Verbindungen wohl nicht dem eines ausgeprägten Zwitterions, sondern einem Zwischenzustand entspricht, der noch eine Stabilität des innerkomplexen Ringes gewährleistet. Wird die schwache saure Carboxyl-Gruppe des Glykokolls durch die starke neue SO_3H -Gruppe ersetzt, so erhält man — wie *Prof. Pfeiffer* fand — keine inneren Komplexe mehr, sondern Komplexe vom Charakter ausgesprochener Zwitterionen. Sind Versuche unternommen, um die Grenze der Acidität der Säure-Gruppe zu ermitteln, bei denen Überschreitung eine innerkomplexe Ringbildung nicht mehr stattfindet? *Vortr.*: Versuche zur Ermittlung der Grenzacidität sind im Gange. *H. Schäfer*, Stuttgart: Sind über das Löslichkeitsverhalten einfacher Zwitterionen-Molekeln Angaben vorhanden? *Vortr.*: Derartige Angaben wurden nicht gefunden.

F. KLAGES, München: Über Darstellung und Eigenschaften komplexer Metall-isonitrile.

Nachdem Versuche, eine Nickel-phenylisonitril-Verbindung in Analogie zur Nickelcarbonyl-Gewinnung durch direkte Einwirkung von Phenylisonitril auf metallisches Nickel oder eine alkalische Suspension von Nickelsulfid bzw. Nickel-dimethylglyoxim darzustellen, gescheitert waren, gelang die Darstellung zweier Nickel-tetra-arylonitrile durch Verdrängung der Kohlenoxyd-Reste des Nickel-tetracarboxyls durch zugesetztes Phenylisonitril bzw. p-Äthoxy-phenylisonitril. Die Reaktion wurde zur Vermeidung der Geruchsbelästigung in einer Hochvakuumapparatur ausgeführt und verlief quantitativ nach:



Weitere Verdrängungsversuche ergaben, daß 1) Die Reaktion auch in Gegenwart eines Überschusses von Nickel-tetracarboxyl nur zur Tetra-isonitril-Verbindung (neben nicht umgesetztem Tetracarboxyl) führt, also ohne erkennbare Zwischenstufen verläuft, 2) in Übereinstimmung mit Versuchen von *Burg und Dayton*¹⁵⁾ Kaliumcyanid aus Nickel-tetracarboxyl Kohlenoxyd in Freiheit setzt, 3) Kaliumcyanid auch aus der Nickel-phenylisonitril-Verbindung die Isonitril-Reste teilweise zu verdrängen vermag, 4) Phenylisonitril aus Eisenpentacarboxyl zwar ebenfalls das Kohlenoxyd quantitativ verdrängt, daß jedoch in diesem Fall keine kristallisierbare einheitliche Metall-Isonitril-Verbindung entsteht, 5) Nickel-tetracarboxyl und Acetonitril nicht miteinander reagieren, die Verdrängungsreaktion also nur auf diejenigen Blausäure-Derivate beschränkt bleibt, die ein nicht besetztes C-Atom enthalten, und schließlich 6) daß auch Blausäure nicht mit Nickel-tetracarboxyl reagiert. Dieser letzte Versuch stellt das erste rein chemische Argument für die Formonitril-Struktur der Blausäure dar.

Die Nickel-tetraarylonitrile sind typisch lipophile und hydrophobe, auch unter den Bedingungen einer Molekulardestillation bis 100° nicht flüchtige, durchaus luftbeständige Substanzen, die kristallisiert wesentlich stabiler sind als die Isonitrile selbst. In flüssiger Phase zeigen sie dagegen eine auffallende Labilität und können aus keinem Lösungsmittel nach mehrstündigem Stehen regeneriert werden. Gegen Natriumalkoholat und verdünnte wäßrige Säuren sind sie stabil, werden jedoch durch ätherische Salzsäure, konzentrierte Schwefelsäure und die elementaren Halogene rasch zersetzt.

Aussprache:

F. Seel, München: Substitutionen mit Isonitrilen an Carbonylen wurden in neuerer Zeit auch von *W. Hieber*, München, durchgeführt. Es ergab sich dabei z. B., daß Methylisonitril im Gegensatz zu Phenylisonitril Nickelcarbonyl nicht vollständig substituiert. (Aus dem Ausbleiben der Substitution mit Cyanwasserstoff kann man deshalb noch nicht mit Sicherheit auf dessen Konstitution schließen). Ebenso konnte Kobaltcarbonyl nicht vollständig substituiert werden. Ein bes. bemerkenswerter Effekt zeigte sich bei Kobaltcarbonylquecksilber, indem hier bei der Isonitrilreaktion das Quecksilber eliminiert wird.

G. DENK, Karlsruhe: Über die Bildung basischer Aluminiumchloride beim Auflösen von Aluminium in Salzsäure.

Es ist lange bekannt, daß HCl mehr Al zu lösen vermag, als nach der Gleichung $\text{Al} + 3 \text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3/2 \text{H}_2$ zu erwarten wäre. In neuerer Zeit wurde diese Erscheinung insbes. von *W. D. Treadwell*¹⁶⁾ und *H. W. Kohlshütter*¹⁷⁾ untersucht. Beide fanden, daß dabei das basische Salz $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$ entsteht. Durch potentiometrische Titration dieser Lösung mit NaOH konnte noch ein weiteres Salz, das 5/6 basische Chlorid $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ nachgewiesen werden.

Wie sich zeigte, erhält man bei längerem Kochen von Aluminiumgrößen mit unzureichenden Mengen HCl Lösungen mit dem Molverhältnis $\text{Al}:\text{Cl} = 1:0,5$, also Lösungen dieses 5/6 basischen Chlorids. Die Verbindung wurde daraus in fester Form durch Zusatz von NaCl oder CaCl_2 ausgesalzen; sie hat nach dem Trocknen die Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2-3 \text{H}_2\text{O}$. Das Salz ist in Wasser löslich. Aus der Lösung kann mit Na_2SO_4 das entsprechende basische Sulfat ausgeschieden werden; es findet also die Umsetzung statt: $2 \text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 = (\text{Al}_2(\text{OH})_5)_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaCl}$. Dieses 5/6 basische Sulfat ist in H_2O unlöslich, aber leicht löslich in verdünnten Säuren. Einige Beobachtungen sprechen dafür, daß auch noch ein höher basisches, nämlich ein 8/9 basisches Chlorid $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{Cl}$ existiert. Man erhält es durch Hydrolyse des 5/6 basischen: $3 \text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{HOH} = 2 \text{Al}_3(\text{OH})_8\text{Cl} + \text{HCl}$.

¹⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 3233 [1949].

¹⁶⁾ Helv. Chim. Acta 14, 473 [1931]; 15, 980 [1932].

¹⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. 248, 319 [1941].

Aussprache:

W. Klemm, Kiel: Um kristallisierte Produkte zu erhalten, könnte man vielleicht das Wasser mit fl. NH_3 (nach *W. Biltz*) entziehen. Möglicherweise wird dabei (wie beim AlCl_3) das Cl nicht ersetzt. *O. Glemser*, Aachen: Bei der Titration von AlCl_3 mit NaOH erhält man auf Zusatz von wenig LiCl-Lösung befriedigende Ergebnisse. LiCl muß also in dem ausfall. Al(OH)_3 irgendwie eingebaut sein. *H. Schäfer*, Stuttgart: Es soll hier erwähnt werden, daß man ein kristallines AlOCl erhalten kann, wenn man AlCl_3 im Einschlußrohr mit geeigneten Oxyden (Fe_2O_3 , TiO_2 , As_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 usw.) umsetzt. Vielleicht ergibt sich von hier aus ein neuer Weg auch zur Erforschung der basischen Al-Salz-Lösungen. *Wintersberger*, Ludwigshafen: Die Bildung basischer Al-Salze insbes. von $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$ ist bereits von *Bailey* im J. Soc. Chem. Ind. 39, 119 [1920], sowie in dem E. P. 489769 und dem F. P. 832583 der I.G.-Farbenindustrie A.-G. beschrieben. Die basischen Aluminium-Salze sind bis zur Basizität der Verbindung $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{Cl}$ offenbar echte klarwasserlösliche Salze, während bei noch höherer Basizität der dann auftretende Tyndall-Effekt mehr für das Vorliegen von durch HCl-peptisierten Aluminiumhydroxyd-Solen spricht.

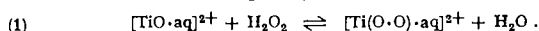
K. F. JAHR, Berlin: Über Peroxytitan-Verbindungen.

In schwefelsauren und wasserstoffperoxyd-reichen, konzentrierten Titanylsulfat-Lösungen existieren die orangefarbenen Peroxo-disulfat-titanat-Anionen, wie *R. Schwarz* 1929 u. a. durch präparative Gewinnung des Kaliumsalzes $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{O})(\text{SO}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ nachweisen konnte.

Ob auch die gelbe Farbe der wesentlich verdünnten, 10^{-4} bis 10^{-3} m, schwefelsauren und wasserstoffperoxyd-haltigen Titanylsulfat-Lösungen, dem Peroxo-disulfat-titanat-Anion zuzuschreiben ist, erschien zweifelhaft. *Vortr.* gemeinsam mit *I. Shin*, sowie *E. Gasting*, konnten durch kolorimetrische Messungen nachweisen, daß die Farbintensität angesäuert Titanylsulfat-Lösungen ausschließlich durch die Konzentrationen von Ti und H_2O_2 bestimmt wird, vom Anion aber völlig unabhängig ist. Anionen sind danach in verdünnter Lösung am Aufbau des farbigen Komplexes nicht beteiligt; dieser besteht vielmehr in dem freien Peroxytitan-Kation $[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{O}) \cdot \text{aq}]^{2+}$.

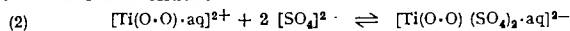
Durch Dialyseversuche konnte *Vortr.* gemeinsam mit *I. Shin* zeigen, daß das Titan und der peroxydische Sauerstoff einer $3 \cdot 10^{-2}$ m, hydroperoxyd-haltigen Titanylsulfat-Lösung den gleichen Dialysekoeffizienten haben, also fest miteinander verbunden sind, während das Sulfat-Ion mit dem ihm eigenen Dialysekoeffizienten wandert. Neuerdings gelang es *Vortr.*, gemeinsam mit *O. Schiele* den kationischen Charakter der in verdünnten Lösungen vorliegenden gelben Peroxytitan-Verbindung durch elektrische Überführung direkt zu beweisen; die untersuchte Lösung war $1 \cdot 10^{-2}$ m an $[\text{TiO}]\text{SO}_4$, $3 \cdot 10^{-2}$ m an H_2O_2 und $7,5 \cdot 10^{-2}$ m an H_2SO_4 .

In den verdünnten und stark angesäuerten Lösungen aller Titanylsalze reagieren demnach die Titanyl-Ionen momentan, unabhängig vom Anion, mit Wasserstoffperoxyd:



An $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung bestimmte *E. Gasting* 1945 die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion zu $K = 5,4 \cdot 10^{-5}$, den Dissoziationsgrad der Peroxytitan-Kationen zu $\alpha = 0,28$.

Speziell in schwefelsauren Lösungen können die Peroxytitan-Kationen anschließend 2 Sulfat-Gruppen anlagern und Peroxo-disulfat-titanat-Anionen bilden:

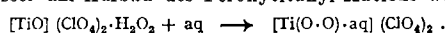


In verdünnten Lösungen verläuft praktisch nur (1); in konzentrierteren Lösungen verschieben sich die Gleichgewichte zugunsten (2).

In ungenügend angesäuerten Titanylsulfat-Lösungen tritt Hydrolyse und, wie *Vortr.* gemeinsam mit *O. Schiele* durch Diffusionsversuche an $5 \cdot 10^{-2}$ m Lösungen von Titanylsulfat zeigen konnte, Polybasenbildung ein; enthalten die Lösungen weniger als 2 H_2SO_4 pro 1 $[\text{TiO}]\text{SO}_4$, so beginnt die Ausfällung von $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$, und die mittlere Teilchengröße der gelöst bleibenden Polytitanyl-Kationen beträgt das Sieben- bis Achtefache derjenigen der monomeren Titanyl-Ionen.

Die polybasischen Hydrolyseprodukte reagieren nun nach den Beobachtungen des *Vortr.* nicht mit Wasserstoffperoxyd. In Titanylsulfat-Lösungen, deren Gehalt an freier Mineralsäure zur Zurückdrängung der Hydrolyse nicht ausreicht, bleibt daher die Überführung des Titans in das gelbe Peroxytitan-Ion auch bei reichlichem Überschuß an Wasserstoffperoxyd unvollständig, die Farbintensität wird stark abhängig von der Acidität, und die Lösungs-gleichgewichte stellen sich nur langsam ein. Äquimolare Lösungen von $[\text{TiO}]\text{SO}_4$ und $[\text{TiO}](\text{ClO}_4)_2$ hydrolysieren unter entsprechenden Versuchsbedingungen verschieden stark; daher führt der Zusatz gleicher Wasserstoffperoxyd-Mengen zur Einstellung recht verschiedener Gleichgewichtskonzentrationen an Peroxytitan-Ionen in den Lösungen dieser Salze.

Aus konzentrierten Peroxytitanylperchlorat-Lösungen erhielt *Vortr.* gemeinsam mit *I. Shin* ein in hexagonalen Plättchen und Säulen kristallisierendes farbloses Peroxyhydrat der Formel $[\text{TiO}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Das Salz ist äußerst hygroskopisch und überzieht sich an feuchter Luft sofort mit einer orangefarbenen Haut von konzentrierter Peroxytitanylperchlorat-Lösung; diese Beobachtung macht die Beteiligung von Konstitutionswasser am Aufbau des Peroxytitan-Kations wahrscheinlich:



Aussprache:

R. Schwarz, Aachen: Die von mir 1929 gemachte Feststellung, daß der Titan-Nachweis mit Wasserstoffperoxyd auf der Bildung des Disulfatoperoxotitan-Ions beruhe, erfolgte, um die bisher üblichen unrichtigen Angaben, wonach die Reaktion auf die Bildung eines TiO_3 zurückgehe, richtigzustellen. Nur eine wasserlösliche Verbindung kommt hierfür in Frage. Daß das von mir angegebene Komplex-Ion in wässriger Lösung einer mehr oder weniger weitgehenden Dissoziation unterliegt, steht außer Frage und ich stimme mit *Vortr.* darin überein, daß in verdünnten Lösungen wohl nur das $[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{O}) \cdot \text{aq}]^{2+}$ -Ion der Träger der Farbe ist. Es wäre noch von Interesse, festzustellen, von welcher Konzentration an die Dissoziation des Komplexions vollständig ist. *W. Klemm*, Kiel: Es wäre wichtig, den genauen H_2O_2 -Gehalt des gefärbten Komplexes zu ermitteln sowie die Lichtabsorption unter verschiedenen Bedingungen zu messen.

H. KREBS, Bonn: Über die Allotropie des Phosphors.

Der rote amorphe Phosphor wird als hochpolymere vernetzte Substanz aufgefaßt. Er kann als solcher weder schmelzen noch verdampfen. Da die Bildung eines niedermolekularen Gebildes mit Einfachbindungen unter Inneneinhaltung eines Valenzwinkels von etwa 100° nicht möglich ist, bildet sich beim Schmelzen und Verdampfen weißer Phosphor, der aus tetraederförmig gebauten P-Molekeln besteht. Der anormale Valenzwinkel von 60° bedingt seine Instabilität. Bei $200\text{--}300^\circ$ erfolgt Umwandlung zum roten amorphen Phosphor, der infolge seiner Netzstruktur zunächst noch viele Atome in falscher Lagerung, d. h. in Zwangszuständen enthält. Bei weiterer Temperung werden diese mehr und mehr abgebaut, die Dichte steigt, der Dampfdruck und die Reaktionsfähigkeit nehmen ab. Langsame weitere Ordnung zum Kristallverband des Hittorfschen Phosphors, in welchem die Phosphor-Atome wiederum ein hochpolymeres Netzwerk bilden, erfolgt bei höheren Temperaturen, wenn die zur vorübergehenden Lösung der Phosphor-Atome aus ihrer dreifachen Bindung notwendige Aktivierungsenergie geliefert wird. Es werden eine Reihe von z. T. schon bekannten und z. T. neuen katalytischen Prozessen zur Darstellung roten amorphen und roten kristallinen Phosphors beschrieben und gedeutet. Es ist sogar möglich, den von Bridgman erstmalig unter Verwendung eines Druckes von 12000 Atmosphären dargestellten schwarzen Phosphor ohne Anwendung eines Druckes katalytisch in sehr einfacher Weise darzustellen.

Aussprache:

Werner Fischer, Hannover: Ich halte die Übertragung des Begriffs „hochpolymer“ auf anorganische Stoffe wie roten P, Diamant usw. für nicht glücklich, denn dann wären auch Gläser und letzten Endes sogar kristallin. NaCl als hochpolymer zu bezeichnen. Man sollte den gen. Begriff auf organ. Verbindungen beschränken und nicht auf alle festen Stoffe mit Nicht-Molekel-Gittern und Atombindungen zu übertragen suchen, zumal in anorganischen Verbindungen meist keine reinen Atombindungen vorliegen.

R. BOCK, Hannover: Reindarstellung einiger seltener Erden durch Ausschütteln wäßriger Nitratlösungen mit organischen Lösungsmitteln¹⁸⁾.

Aussprache:

Th. Wieland, Mainz: Ist die Gegenstromextraktion zur Trennung nach dem Ausschüttelprinzip benutzt worden? Vortr.: Nein, zunächst wurden nur die Verteilungskoeffizienten als Grundlage beliebiger verfahrenstechnischer Methoden ermittelt. W. Fischer, Hannover: Eine Gegenstromapparatur, mit der die dreiwertigen Seltenen Erden von einander getrennt werden, läuft im Institut für Anorg. Chemie der TH. Hannover.

J. WERNET, Freiburg: Über ein neues Verfahren zur Trennung der Elemente Titan, Niob und Tantal.

In hochkonzentrierter salzsaurer Lösung kann das Titan vom Niob oder vom Tantal als Alkali-Doppelchlorid abgetrennt werden.

Zur Abtrennung des Titan und Niob vom Tantal werden Titan und Niob gemeinsam als Alkali-Doppelchloride ausgefällt. Tantal bleibt in Lösung. (Zum Patent angem.).

B. VOLLMERT, Karlsruhe: Über die Einwirkung von Alkalien auf Polyuronsäureester¹⁹⁾.

Im Gegensatz zu anderen Polysacchariden, wie Stärke und Cellulose, zeigt Pektin (Polygalakturonsäure-partiell-methylester) eine große Empfindlichkeit gegen Alkalien, die sich durch rasche Viskositätsabnahme seiner Lösungen bemerkbar macht. Es wurde gefunden, daß mit verdünnter Natronlauge (1proz., 20°C) auch unter möglichst sauerstoff-freiem Stickstoff ein starker Kettenabbau erfolgt. Wie Versuche zeigten, ist die Ursache in der Anwesenheit der Methoxylester-Gruppen zu suchen. (Fixierung der C=O-Doppelbindung). Die dissoziierte Carboxyl-Gruppe ist nicht in der Lage, die glucosidischen Bindungen von Polyuronsäuren alkali-instabil zu machen.

Damit ist der Verlauf der Abbaureaktion von Pektin mit verdünnter Natronlauge — zunächst rasche Abnahme des Molekulargewichts von rund 150000 auf rund 50000 und bei weiterer Einwirkung der Lauge keine Abnahme des Molekulargewichts — verständlich: Neben dem Kettenabbau findet eine rasche Verseifung der Methoxyl-Gruppen statt; daher wird die Geschwindigkeit der Abbaureaktion immer geringer, um — bei vollendeter Esterverseifung — ganz zum Stillstand zu kommen.

Alginsäure (Polymannuronsäure) und Alginsäure-methylester verhalten sich bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge wie Pektinsäure und Pektin.

Die Deutung des alkalischen Pektin-Abbaues durch Schwächung von glucosidischen Kettenbindungen durch benachbarte CO-Gruppen steht im Einklang mit älteren Beobachtungen von P. Karrer, E. Fischer und B. Helferich an Glucosiden (z. B. Salicylsäureglucosid), sowie mit Messungen von J. N. Street und H. Adkins über die Affinität der Acetal-Bildung.

Es wurde auf die auffallende Analogie zu den Verhältnissen bei Cellulose hingewiesen, die zunächst völlig alkalistabil ist, bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln (z. B. Luftsauerstoff) aber stark abgebaut wird (Entstehung von CO-Gruppen).

E. HUSEMANN, Freiburg/Br.: Über den fermentativen Abbau von Cellulose.

Die Angreifbarkeit für Fermente hängt in hohem Maße von der übermolekularen Struktur der Cellulose ab, dagegen nicht vom Polymerisationsgrad. Native Cellulose ist nahezu resistent. Als Untersuchungsmaterial eignet sich bes. aus Schweissers Reagens unter Luftausschluß umgefällte Cellulose.

Durch quantitative Bestimmungen wurde festgestellt, daß der Abbau nicht vom Kettenende her erfolgt, sondern im Innern der Kette.

¹⁸⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

¹⁹⁾ Erscheint ausführlich in d. Z. Makromolekulare Chem.

Daraus ergibt sich, daß die Verfolgung der Reaktion nicht durch Zuckerbestimmungsmethoden in der Lösung vorgenommen werden kann, sondern nur durch Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Verfolgung der Uneinheitlichkeit der Präparate im Verlauf des Abbaues durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen ließ erkennen, daß der Abbau zum Unterschied vom Säureabbau in diesem Fall statistisch erfolgt ohne Berücksichtigung der schneller spaltenden Bindungen.

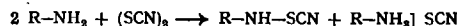
Die Arbeit wurde gemeinsam mit R. Lötterle durchgeführt.

Aussprache:

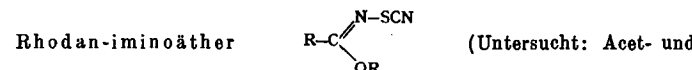
Michael, Münster: Hinweis auf den Verlauf der Drehwertsänderung bei der Spaltung von Cellulose mit Salzsäure bzw. Celluloseacetat mit Acetyl bromid HBr. Die Kurve zeigt ein ähnliches Maximum wie Uneinheitlichkeitskurve der Vortr., was auf ähnliche Ursachen zurückzuführen sein dürfte. H. Albers, Hamburg: fragt nach der Anwendbarkeit der Schützchen Regel für die kinetische Berechnung, die evtl. auf den Störungsmechanismus einen Hinweis geben könnte. Vortr.: Da eine Veränderung des Substrates während des Abbaues festgestellt wurde, stellten wir keine weiteren Berechnungen an, sondern untersuchten die Kinetik der Reaktion in homogenen Systemen an wasserlöslichen Cellulose-Derivaten. H. Bredereck, Stuttgart: Wurde für die Versuche Schnecken cellulose verwendet? Vortr.: Im allgem. wurde für die Versuche Luizym der Luitpoldwerke München verwandt, in Kontrollen auch Schneckenferment.

J. GOERDELER, Bonn: Über die Einwirkung von Rhodan auf einige organische Basen.

Die Reaktion aromatischer Amine mit freiem Rhodan (SCN), liefert i. A. p-Rhodan-amine²⁰⁾. Werden aliphatische Amine benutzt, so können bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßnahmen N-Rhodan-amine, begleitet von den entsprechenden rhodanwasserstoffsäuren Salzen, erhalten werden²¹⁾.

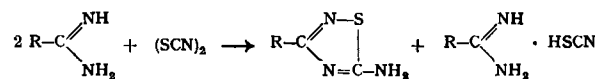


Nach dieser Methode wurden unter Mitarbeit von P. Gesenhues die N-Rhodan-Verbindungen des Piperidins, Bornylamins und Glykokollsters hergestellt, die sich in ihren Eigenschaften den früher bekannten einfügen. Dem allgem. Typus entsprechen auch die vorher unbekannten N-



Benzimino-äthyläther). Es sind sehr instabile Flüssigkeiten, die bereits nach Minuten bis Stunden zersetzt sind. Auch in ihnen liegt der Rhodan-Rest in positiver, leicht abspaltbarer Bindung vor, wie z. B. die Jod-Abscheidung aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung zeigt. Die gekoppelt entstehenden rhodan-wasserstoff-sauren Salze sind ebenfalls recht unbeständig (Schmelzen unter Zersetzung, Veränderung am Licht). Das Benziminoäther-hydrogenrhodanid geht beim Schmelzen in Benzamid über.

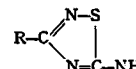
Zu stabilen Verbindungen führt dagegen die Einwirkung von Rhodan auf Amidine (Untersucht: Benzamidin und Phenacetamidin). Man erhält unzersetzt schmelzende, farblose Verbindungen von schwach basischem Charakter, die gegen verdünnte Säuren (von der Salzbildung abgesehen) und Alkalien weitgehend beständig sind. Aus Analyse, Molekulargewicht und Abbaureaktionen wurde geschlossen, daß es sich um Derivate des 1,2,4-Thiodiazols handelt. Die Reaktionsgleichung lautet somit:



Die Synthese läßt sich der bekannten Bildung von Benzthiazolen aus o-Rhodan-aminen an die Seite stellen.

Aussprache:

R. Grewe, Kiel: Das genannte heterocyclische Ringsystem müßte mit dem des Pyrimidins chemisch nahe verwandt sein. Entsprechende 3-Aminopyrimidine werden ganz analog synthetisiert. S. Petersen, Leverkusen: Sind

die Verbindungen  diazotierbar? Vortr.: Ja, in bestimmtem Umfang.

L. HORNER, Frankfurt-M.: Über den Mechanismus der oxydativen Spaltung von Aminen und Äthern²²⁾.

Aussprache:

W. Kern, Mainz: Es dürfte zweckmäßig sein, nur dann von „Durchgangsradikalen“ zu sprechen, wenn die Radikale weder durch die Auslösung von Polymerisationen noch durch Aufnahme von molekularem Sauerstoff nachweisbar sind. Vortr.: Die diskutierten „Durchgangsradikale“ haben mit den „Kryptoradikalen“ von R. Huisgen nichts zu tun. In weiteren Versuchen soll geprüft werden, ob die Durchgangsradikale unter geeigneten Bedingungen ihre Existenz nicht doch noch durch Polymerisationsauslösung bzw. Aufnahme von molekularem Sauerstoff verraten. W. Thellacker, Hannover: Was spricht gegen die Annahme der Addition eines positiven Benzoyl-Restes an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs? Für die Umsetzung der tertiären Amine mit Halogen oder Bromcyan ist dieser Weg der wahrscheinlichere. Vortr.: Gegen die Annahme der Addition eines positiven Benzoyl-Restes spricht, daß sowohl p-Aminodimethylanilin wie auch das Tetramethyl-p-phenyldiamin mit Benzoylperoxyd in die Merichlone übergehen. Der Nachweis des radikalischen Mechanismus kann durch die Auslösung der Polymerisation von Vinyl-Verbindungen unter Einbau von Benzoyl-Resten und Bruchstücken des tertiärenamins in das Polymere als bewiesen gelten (vgl. Demonstrationen und Liebig's Ann. Chem. 566, 69 [1949]). Die Umsetzung von Halogen bzw. Bromcyan mit tert. Aminen läßt sich formal sowohl mit Kryptolonen als auch über „Durchgangsradikale“ deuten. Eine endgültige Entscheidung in diesen Fällen bleibt dem Experiment vorbehalten.

²⁰⁾ Söderbäck, Liebig's Ann. Chem. 419, 222 [1919].

²¹⁾ Lecher, Wittwer, Speer, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1104 [1923].

²²⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

Zur Darstellung von Hexadiin-(1,5) und Pentadiin-(1,4) oder -(1,3) wurde die Kupplung von 2 Mol Na-Acetylen mit 1,2-Dibromäthan und Methylenchlorid in flüssigem Ammoniak gewählt. Henne und Greene²³⁾ gelang der Umsatz bei normalem Druck und -34° nicht. Beim Hexadiin konnten aber bei 20° nach Zersetzung der Na-Verbindung mit Benzylalkohol und Essigsäure 5% und mit Ammonchlorid 9,5% Kohlenwasserstoff gewonnen werden. Eine Paralleldarstellung wurde mit Na-Acetylen und Butinylbromid bei 20° in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Ausbeute: 4,9% Hexadiin. Das Butinylbromid wurde mit 32% Ausbeute neu aus Butin-(1)-ol-4, und dieses mit 52% Ausbeute aus Äthylenoxyd und Na-Acetylen in flüssigem Ammoniak dargestellt.

Zur Darstellung des Pentadiin-(1,4) wurden beim Umsatz von Na-Acetylen mit Methylenchlorid 23% Kohlenwasserstoff gefunden. Eine Paralleldarstellung aus Na-Acetylen und Propargylbromid in fl. Ammoniak bei -70° lieferte 18% des gleichen Kohlenwasserstoffs, Kp 75–77°, bei 100% Umsatz des Bromids neben Polymerisat und Propargylamin. Molefraktion, Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung stimmten für C₆H₄. Hydrierung zeigte 2 Dreifachbindungen und ergab reines Pentan. Kupfer- und Silber-Verbindung zeigten je 1 Atom Metall. Brom wurde mit 4 Atomen addiert. Also 2 ungesättigte Gruppen, beides Dreifachbindungen. Carbonisierung über die Grignard-Verbindung ergab eine Monocarbonsäure; Methylierung ergab Hexadiin-(2,4). Es war also Pentadiin-(1,3) statt Pentadiin-(1,4) entstanden.

Zur Darstellung von Diacetylen wurde Mono-natrium-acetylen in fl. Ammoniak mit Eisenoxyd und Luftsauerstoff oxydativ gekuppelt und ergab 5% Diacetylen. Günstiger war das leicht lösliche Permanganat. Nach: 2 NaC₂H + 2 KMnO₄ = C₄H₂ + 2 KNaMnO₄; NaC₂H + C₂H₂ = NaC₄H + C₂H₂ wurden neben 35% Diacetylen 46% Rest-Acetylen und 17% Polymerisat gefunden. Das Na-Diacetylen wurde unter Bildung der Na-Verbindungen der höheren Stufen weitergekuppelt auf Kosten des Diacetyls und weiterer Freisetzung von Acetylen. Überschuss an Oxydationsmittel daher besonders ungünstig. Maximum an Diacetylen bei 0,9 Äquivalent Permanganat gemäß obiger Formeln. Diacetylen wurde aus seiner Na-Verbindung durch Ammonchlorid freigesetzt, dabei disproportionierte Manganat zu Mangandioxyd und Permanganat, welches sofort durch Mangannitrat reduziert werden mußte; sonst wurde freies Diacetylen im Gegensatz zu Acetylen schnell oxydativ weitergekuppelt bis zu explosiven Polykondensaten, wie besonders gezeigt werden konnte. Bei Verwendung von Kalium statt Natrium sank die Diacetylen-Ausbeute auf 24%.

R. WINTGEN, Köln: Über Teilchengröße bei der Emulsionspolymerisation.

H. STETTER, Bonn: Über eine neue Kondensationsreaktion des Diacetyls.

Versuche, Dibromdiacetyl nach Acetalbildung mit Glykol zur Synthese von 1,2-Diketonen zu benutzen, scheiterten an der Reaktionsträgheit des Broms in dieser Verbindung, der Naphthdioxan-Struktur zugeschrieben wird. Das Brom zeigt eine ähnliche Reaktionsträgheit wie aromatisch gebundenes Brom.

Es gelang dagegen, Diacetyl mit Benzhydrol zu 1,1,6,6-Tetraphenylhexandion(3,4) zu kondensieren, einer Verbindung, die bereits früher von Vorländer, Rack und Leister²⁴⁾ durch Acyloin-Kondensation von β,β'-Diphenylpropionsäureester und anschließende Oxydation erhalten wurde. Die Kondensation erfolgt mit Eisessig-H₂SO₄ bereits bei Zimmertemperatur oder mit 75proz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad. Diese Reaktion läßt sich auch auf substituierte Benzhydrole anwenden. Ausbeuten: 60–85% d. Th. Xanthidrol und Michlers Hydrol ergaben keine Kondensationsprodukte. Es erfolgt lediglich Oxydation zu den Ketoverbindungen.

Durch entsprechende Reduktionsmittel können diese Diketone in Acyloine, Hexanol(3)- und Hexan-Derivate überführt werden. Oxydation liefert die entspr. Diphenylpropionsäuren, die auch durch direkte Kondensation der Benzhydrole mit Malonsäure und anschließende Decarboxylierung mit guter Ausbeute erhalten werden können.

Benzylalkohol reagiert mit Diacetyl unter den gleichen Bedingungen glatt zum Tetrabenzylacetal. Mit Triphenylcarbinol konnte kein Reaktionsprodukt erhalten werden. Das entsprechende 1,1,1,6,6,6-Hexaphenylhexandion(3,4) wurde durch Acyloinkondensation des Triphenylpropionsäureesters und anschließende Oxydation erhalten.

Die Kondensationsfähigkeit des Benzhydrols mit einer Reihe von Verbindungen mit aktiven Methylengruppen wurde untersucht. Da die Kondensation fast in allen Fällen unter Eintritt des Benzhydrol-Restes sehr leicht und vollständig verläuft, wird empfohlen, die entstehenden, gut kristallisierenden Verbindungen zur Charakterisierung und Identifizierung von Verbindungen mit aktiver Methylengruppe heranzuziehen. Xanthidrol eignet sich weniger zu diesem Zwecke, da bei Kondensation mit Ketoverbindungen häufig Oxydation zu Xanthon beobachtet wurde.

H. KLEINFELLER, Kiel: Peroxyde des trans-Dekalins (nach Versuchen von C. Odefey).

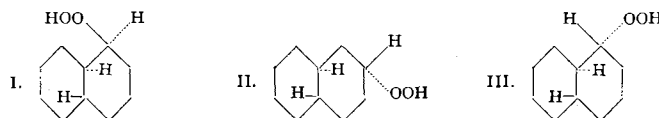
Bei der Sauerstoff-Oxydation von trans-Dekalin bei 110° beginnt nach 25–30 h der erreichte, geringe Peroxyd-Gehalt von rund 10⁻³ (Grammatome akt. O/Mole Dekalin) beschleunigt einem nach 47–48 h erreichten Maximalwert von 10⁻² zuzustreben, um dann in wenigen Stunden abzufallen. Das von Dekalin befreite „Autoxydat“ enthält – außer peroxydischen Verbindungen und Dicarbonsäuren trans-α- und trans-β-Dekalon. Die Menge dieser Ketone ist um so größer, je weiter die zur Erreichung des maximalen Peroxyd-Werts erforderliche

Zeit überschritten worden und der Peroxyd-Gehalt wieder abgesunken ist. Daraus geht bereits die Gegenwart von α- und β-ständigen trans-Dekalylhydroperoxyden hervor. Dekalole sind nicht nachweisbar²⁵⁾.

Während das von R. Criegee²⁶⁾ entdeckte trans-9-Dekalylhydroperoxyd durch Acyl-Derivate charakterisierbar ist, sind die neuen Peroxyde der Acylierung nicht zugänglich. Mit Essigsäureanhydrid verschwindet der Oxydationswert des „Autoxydats“ völlig, die Menge der Dekalone vergrößert sich und als neue Komponente tritt 9.10-Oktalin auf; der Ketonzuwachs (zu 2/3 α-, zu 1/3 β-Dekalon) deckt die Hälfte der Peroxyd-Bilanz, während die analytische Bestimmung des Oktalins genau mit dem restlichen Peroxyd-Wert korrespondiert. Acylhalogenide dagegen greifen in der Kälte nur die „dekalonbildenden Peroxyde“ unter Wasserabspaltung an, und es bleibt – ohne Eintritt einer Acylierung – ein Oxydationswert erhalten, der wiederum der vorher erwähnten Oktalin-Menge entspricht. Bei langdauernder Einwirkung wird auch der verbliebene Peroxydanteil zu 9.10-Oktalin und Wasserstoffperoxyd zersetzt. Die gleiche Spaltung wird durch verdünnte Mineralsäuren ausgelöst.

Das „oktalin-bildende Peroxyd“ ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar (Kp_{0.01} 74–78°). Die in Beziehung zum Oxydationswert gesetzte Molekulargewichtsbestimmung gestattet an angereicherten Präparaten die Entscheidung zugunsten eines Dekalylhydroperoxyds, C₁₀H₁₇ · OOH, und den Ausschluß eines Bisdokalylperoxyds. Die ohne Antasten der Begleitdekalone vollzogene katalytische Hydrierung führt zum trans-α-Dekalol-(1'9°10').

Die weniger flüchtigen „dekalonbildenden Peroxyde“ beginnen im Hochvakuum bei 90° sich zu α- und β-Dekalon zu zersetzen. Bei 110° kann ihr Zerfall explosiven Charakter annehmen. Unterwirft man das sämtliche Peroxyde umfassende Autoxydat der katalytischen Hydrierung, so steht der Wasserstoffverbrauch der rasch verlaufenden ersten Reduktionsphase in Übereinstimmung mit dem Gesamtwert des aktiven Sauerstoffs der Peroxyd-Mischung. Bestimmt man nun die vorhandenen Dekalone und führt eine zweite Dekalon-Bestimmung nach vorheriger Oxydation der bei der Hydrierung erhaltenen Dekalole durch, so zeigt der Keton-Zuwachs, daß die Dekalole ausschließlich der reduktiven Umwandlung der Peroxyde entstammen. Die Fraktionierung der aus dem Dekalol-Gemisch erhaltenen Phenylurethan-Mischung ermöglicht daher die konfigurationsmäßige Zuordnung der Peroxyde. Darnach erweisen sich die „dekalonbildenden Peroxyde“ als (I) und (II), während das „oktalin-bildende Peroxyd“ als (III) anzusprechen ist.



Der Angriff des Sauerstoffs erfolgt beim trans-Dekalin demnach nicht wie bei der cis-Verbindung (unter Konfigurationswechsel) an C₉, sondern nur in Stellung 1 und 2. Bemerkenswert ist der Einfluß der Konfiguration auf das unterschiedliche reaktive Verhalten der stereomeren Peroxyde I und III. Die neuen Peroxyde entstehen auch stets als Begleitprodukte des trans-9-Dekalylhydroperoxyds bei der Sauerstoffoxydation von Dekalin-Gemischen mit einem Gehalt an cis-Komponente. Schon geringe Anteile der letzteren beschleunigen die Bildung der aus trans-Dekalin entstehenden Peroxyde auffallend. Jedoch ist die Kinetik dieser Prozesse noch nicht geklärt.

E. PFEIL, Marburg-L.: Der Mechanismus der Cannizzaroschen Reaktion.

Die Dismutation der Aldehyde wird, entgegen der üblichen Ansicht, nicht allein durch die Hydroxyl-Ionen der dazu verwendeten Laugen hervorgerufen. Messungen an Formaldehyd in wäßriger Lösung zeigen, daß die Geschwindigkeit der Cannizzaroschen Reaktion (fortan CR) in der Reihenfolge Ca(OH)₂ > TlOH > Ba(OH)₂ > LiOH > NaOH, KOH > (CH₃)₂NOH abnimmt. Offenbar ist das Kation der Laugen an der Reaktion mitbeteiligt.

Auch bei großem Überschuß von Aldehyd verläuft die CR nicht pseudomonomolekular, die besten Katalysatoren zeigen die größte Abweichung von der Reaktion erster Ordnung, während Tetramethylammoniumhydroxyd gerade noch eine Veränderung erkennen läßt. Die Erscheinung unterstreicht den Einfluß der Laugenaktivität auf die CR. Die aktivsten Laugen, die Alkalihydroxyde zeigen in dem untersuchten Konzentrationsbereich die geringste Aktivitätsänderung, daher auch die unbedeutende Änderung der Reaktionskonstanten bei der CR. Die Aktivität der wenig aktiven Erdalkalihydroxyde, der wirksamsten Katalysatoren, fällt dagegen bedeutend ab, und mit ihr ändert sich auch die Geschwindigkeit der CR.

Wie Bonhoeffer und Fredenhagen²⁷⁾ fanden, stammt der bei der CR übertragene Wasserstoff aus einer Aldehyd-Gruppe. Die Umsetzung kann sich also in einem Komplex abspielen, der aus zwei Molekeln Aldehyd und einer Molekel Metallhydroxyd gebildet wird. In dieser Zwischenverbindung sind sich die C-Atome der Carbonyl-Gruppen besonders nahe, so daß der Wasserstoff samt dem bindenden Elektronenpaar leicht übertragen wird. Im weiteren Verlauf der Umsetzung können sowohl Alkohol und Säure, als auch Ester entstehen. Ähnliche Mechanismen werden auch für die der CR verwandte Meerweinsche Reaktion, die Claisen-Tischtschenkowsche Reaktion und die Zagoumennyische Reaktion angegeben, und der gemeinsame Name „Meerweinsche Reaktion“ für alle vorgeschlagen.

²⁵⁾ Im Gegensatz zu Robertson u. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 1574, 1578, 1585: α-Tetralol aus Tetralin.

²⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 22, 722 [1944].

²⁷⁾ Z. physik. Chem. A 181, 379 [1938].

²³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 67, 484 [1945].

²⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1132 [1923].

S. HÜNIG, Marburg: Über die Kondensation von Crotonaldehyd mit sekundären Aminen unter Ausschluß von Säure.

R. Kuhn²⁸⁾ fand, daß nicht das freie Amin, sondern dessen Salze mit schwachen Säuren der eigentliche Katalysator bei der Knoevenagel-Kondensation des Crotonaldehyds ist. Ohne Säure soll keine Reaktion stattfinden. Bernhauer²⁹⁾ bestreitet dies. Nachprüfung bestätigte die Angaben Kuhns. Dennoch setzt bei genügend hohem Erhitzen von absolut säurefreiem Crotonaldehyd mit wenig Amin eine lebhafte Kondensation ein, die sich sowohl im Verlauf wie im Ergebnis von der bekannten unterscheidet: 1) Der Crotonaldehyd wird quantitativ umgesetzt, während sonst erhebliche Mengen unangegriffen bleiben. 2) Die Kondensate stellen hellgelbe bis orangefarbene Symphe dar, die keinerlei lineare Polyene enthalten. Sie bestehen aus ringförmigen und verzweigten Aldehyden (u. a. Dihydro-o-toluyaldehyd, Dicrotonaldehyd, Aldoxane), die zu 50–60% flüchtig sind. Der Rest ist ein sprödes Harz. Die helle Farbe ist besonders auffällig. 3) 1 Mol% und weniger sek. Amin bewirken quantitativen Umsatz, während sonst viel größere Mengen eingesetzt werden müssen. 4) Als Reaktionstemperatur werden 130–150° benötigt, während die Kondensation in Gegenwart von Aminalsalzen in der Kälte abläuft und höchstens am Wasserbade zu Ende geführt wird.

Auf 100 Mol% eingesetzte Aldehyd-Gruppen enthält das Kondensat durchschnittlich 55 Mol% CHO, 4% OH und 29% H₂O. Der Sauerstoff-Schwund (12%) wird durch aldoxanartige Bindungen bewirkt. Das Äquivalentgew. des Kondensates liegt bei 122. Trotz der überwiegend hochmolekularen Anteile ist also höchstens nur 1 Mol Wasser auf 2 Mol Crotonaldehyd ausgetreten.

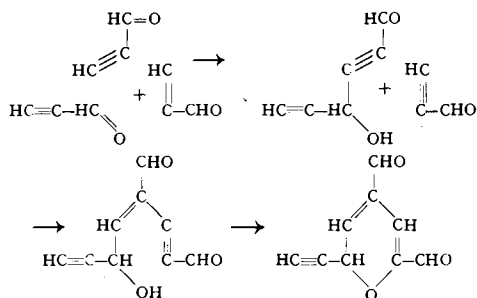
Die exotherme Kondensation verläuft stark autokatalytisch. Dabei ist Wasser, welches die bekannten Kondensationen stark hemmt, der Autokatalysator. Bei genügendem Wasserzusatz erhält man eine Reaktion 1. Ordnung. Aus dem Temperaturkoeffizienten ergibt sich die Aktivierungsenergie zu 15 Kcal. Die Reaktion verläuft über Hauptvalenz-Amin-Aldehyd-Zwischenstoffe, von denen als wichtigster der 6-Dialkyl-amino-Δ⁴-tetrahydro-o-toluyaldehyd (I) isoliert werden konnte, der auch durch Diensynthese aus 1-Dialkylaminobutanen und CA entsteht³⁰⁾. In beiden Fällen entstehen – allerdings in ganz verschiedenen Anteilen – alle 4 Stereoisomeren. Die beiden Isomeren, bei welchen die Aminogruppe in 6-Stellung und der Wasserstoff in 1-Stellung cis-Konfiguration haben, spalten selbst bei 150° noch kein Amin ab. Die katalytische Kondensation würde deshalb gar nicht ablaufen können, wenn nicht auf vorher und nebenher beschrittenen Wegen etwas Wasser entstanden wäre. Dieses bewirkt Umlagerung am C₁, so daß die beiden Isomeren mit leicht eliminierbarer Aminogruppe (Wasserstoff und Aminogruppe in trans-Stellung) gebildet werden. Erst dadurch wird das „festgefahrene“ sek. Amin laufend regeneriert, so daß es zur quantitativen Kondensation kommt. Die komplexe Natur des Kondensates rührt daher, daß das Amin in I nicht nur eliminiert, sondern auch durch die aktive Methylgruppe des CA substituiert werden kann, so daß Höherpolymere entstehen.

Aussprache:

Th. Wieland, Mainz: Empfehle Messung der Dipolmomente zur Strukturaufklärung cis-trans-isomerer Tetrahydro-toluyalaminosäuren. Vortr.: Die Messung leitender Lösungen erfordert ein Gerät, welches mir nicht zur Verfügung steht. K. Alder, Köln: Ändern sich die Mengenverhältnisse der verschiedenen isomeren Amino-aldehyde mit der Temperatur? Vortr.: Ja, für die Orientierung bei der Diensynthese nicht beweisend, da durch Amin-Abspaltung aus den labilen Addukten die Ausbeute an den stabilen zwangsläufig zunimmt.

F. WILLE, München: Die Polymerisation des Propargylaldehyds.

Propargylaldehyd läßt sich mit Piperidinacetat, Triäthylamin oder Diäthylamin in etwa 50proz. Ausbeute zu einem Trimeren polymerisieren. In diesem Polymerisationsprodukt konnten 2 Aldehyd-Gruppen, eine Äthin-Gruppe und ein Enoläther-Sauerstoff nachgewiesen werden. Diese Befunde führen, wenn man die für Acetylen-Verbindungen charakteristischen Vinylierungs- und Äthinylierungsreaktionen zur Deutung heranzieht, zur folgenden Konstitutionsformel:



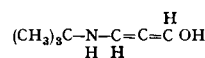
Zum Unterschied von den oben erwähnten tertiären Aminen reagieren primäre und sekundäre Amine mit dem Propargylaldehyd unter Addition im molekularen Verhältnis 1:1 neben der bei primären Aminen außerdem auftretenden Azomethin-Bildung. Wie am tert. Butylamin gezeigt werden konnte, ist das entstehende Additionsprodukt eine wasserlösliche, neutral reagierende Verbindung, die nicht mehr die typischen Aldehyd-Reaktionen zeigt, dagegen eine intensive Enolreaktion mit Eisenchlorid gibt. Für diese Verbindungen haben wir deshalb als Arbeits-

²⁸⁾ Kuhn, Badstübner, Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 98 [1936].

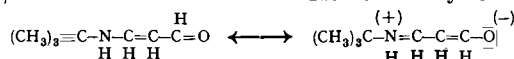
²⁹⁾ Bernhauer u. Irrgang, Liebigs Ann. Chem. 525, 43 [1936].

³⁰⁾ Langenbeck, Gödde, Weschky, Schaller, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 232 [1942].

hypothese die Konstitution eines Amino-oxyallens angenommen:



Optische Untersuchungen, insbes. die in dankenswerter Weise von G. Scheibe und A. Ehrismann aufgenommenen Absorptionsspektren zeigen indes, daß für die Konstitution auch das Resonanzhybrid:



zu diskutieren ist. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln wird angestrebt.

Aussprache:

B. Eistert, Ludwigshafen: Die Additionsreaktionen von Acetylenketonen wurden von Bowden, Braude u. Jones eingehend studiert (J. chem. Soc. London 1946, 945). Sie fanden u. a. auch, daß sich NH₃ und Amine in der vom Vortr. zum Schluß diskutierten Weise anlagern, wobei mesomere 1-Acyl-2-aminoäthylene R-CO-CH=CH-NR₂ entstehen, die man als „vinylhomologe Carbonamide“ aufzufassen hat. Sie verhalten sich chemisch und in ihrer UV-Absorption wie Carbonamide R-CO-NR₂, die um eine CH=CH-Gruppe verlängert sind.

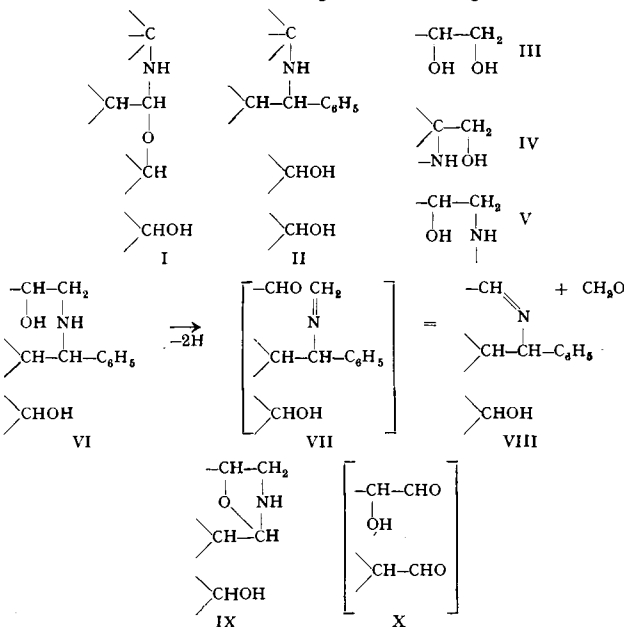
Am 25. April 1950

C. SCHÖPF, Darmstadt: Zur Konstitution des Samandarins.

Die bisherigen Arbeiten über das Samandarin C₁₀H₃₁O₂N, das Hauptalkaloid im Gift des Feuer- und Alpensalamanders, hatten zu der Teilformel I geführt³¹⁾. Samandarin gab mit Phenylmagnesiumbromid unter Aufspaltung des Sauerstoff-Rings Phenylsamandiol, für das die Teilformel II mit einem neuen sekundären Hydroxyl bewiesen wurde; es läßt sich mit Chromsäure zu einem Diketon, dem Phenylsamandion, oxydieren.

Während Samandarin von Blei(IV)-acetat nicht angegriffen wird, gibt Phenylsamandiol damit glatt eine Criegee-Spaltung. Man erhält als Spaltstück 1 Mol. Formaldehyd, was durch das Vorliegen der Atomgruppierungen III–V im Phenylsamandiol erklärt werden könnte. Nach III wäre das schön kristallisierte, bei 222° schmelzende zweite Spaltstück C₂H₃ON ein Aldehyd. Da es aber weder ein Oxim gibt, noch Grignard-Verbindungen anlagert, kann die Teilformel III nicht richtig sein. Durch Kondensation mit o-Aminobenzaldehyd, wobei ein durch sein Absorptionsspektrum charakterisiertes gelbes Dihydrochinazoliniumsalz gebildet wird, konnte das Vorliegen einer C:N-Doppelbindung in dem Spaltstück nachgewiesen werden. Von den danach noch möglichen Formeln IV und V ist IV ausgeschlossen, weil Phenylsamandiol kein primärer, sondern ein sekundärer Alkohol ist. So bleibt nur die Annahme der Teilformel V, die weiter auch dadurch bewiesen ist, daß auch Phenylsamandion, das keine alkoholische Hydroxyl-Gruppe mehr enthält, noch Formaldehyd mit Blei(IV)-acetat abspaltet.

Der Nachweis des Vorliegens der Atomgruppierung V führt zusammen mit den bisherigen Beobachtungen³¹⁾ zur Teilformel VI für das Phenylsamandiol, dessen Criegee-Spaltung durch die Formeln VII bis VIII wiedergegeben wird. Das ursprüngliche alkoholische Hydroxyl des Samandarins ist an diesen Umsetzungen nicht beteiligt.



Für das Samandarin folgt die Teilformel IX; es ist ein natürlich vorkommendes Oxazolidin. Seine Bildung in den Hauptdrüsen des Feuer- und Alpensalamanders könnte dadurch zustande kommen, daß ein Oxydialdehyd der Teilformel X in der tautomeren Form eines Halbacetals mit Ammoniak zu einem Aldehydammoniak zusammentritt, der durch Reduktion zu IX stabilisiert wird.

An den Untersuchungen, die ausführlich in den „Chemischen Berichten“ veröffentlicht werden, waren die Herren H.-K. Blödnorn, D. Klein und G. Seitz beteiligt.

Aussprache:

F. Weygand, Heidelberg: Wurde die neuartige Bildung von Formaldehyd bei der Criegee-Spaltung an Modellen studiert? Als solche kämen z. B. die N-Polyoxy-alkylaminobenzole in Frage, die durch Reduktion von Anilin-glykosiden leicht zugänglich sind. Vortr.: Modellversuche sind noch nicht durchgeführt worden. Th. Wieland, Mainz: Da im Samandarin die C-C-Bindung zwischen einer Carbonyl-Gruppe und einem N-substituierten

³¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 552, 62 [1942].

Kohlenstoff durch $\text{Pb}(\text{Ac})_4$ gespalten wird, weiterhin eine Spaltung von α -Ketocarbonsäureestern durch dieses Reagens bekannt ist, so sollten auch α -Aminocarbonsäureester zwischen Carbalkoxyl- und α -Kohlenstoffatom zerfallen. Vortr.: Es ist mir nichts darüber bekannt, ob solche Versuche schon durchgeführt wurden.

W. HÜCKEL, Tübingen: Molekularzustand von Arzneimittelkombinationen in Lösung.

Calcium-salicylat und Pyramidon bilden im festen Zustand eine Molekelverbindung im Molverhältnis 1:2. Dieselbe Verbindung existiert auch in wäßriger Lösung, denn bei Zusatz von Pyramidon zu einer Lösung von Ca-Salicylat und Pyramidon im Verhältnis 1:1 wird der Gefrierpunkt der Lösung kaum geändert, bis das Verhältnis 1:1,96 erreicht ist. Von diesem Verhältnis ab gerechnet gibt das darüber hinaus zugesetzte Pyramidon die seinem Molekulargewicht entsprechende normale Gefrierpunktserniedrigung. Durch die Bildung der Molekelverbindung in Lösung wird die erhebliche Löslichkeitserhöhung, die das Ca-Salicylat durch Pyramidon erfährt, erklärt.

S. SKRAUP, Würzburg: Zur Faktisbildung, Schwefelung und Vulkanisation.

TH. WIELAND, Mainz: Über Peptidsynthesen.

Läßt man die Silber- oder Natriumsalze von N-carbobenzoxylierten Aminosäuren mit Acetyl- oder Benzoylchlorid reagieren, so bilden sich aus ihnen unsymmetrische Anhydride mit Essig- oder Benzoesäure. Diese lagern sich beim Erwärmen in symmetrische N-acylierte Aminosäureanhydride um. Beide Arten von Anhydriden, sowohl asymmetr. wie symmetr. reagieren mit wäßrig-alkalischen Aminosäure-Lösungen unter Knüpfung der Peptidbindung. Die so erhaltenen Carbobenzoxydipeptide lassen sich auf dieselbe Weise um eine weitere Aminosäure verlängern. Vortr. hat nach dieser Methode einige Di-, Tri- und Tetrapeptide hergestellt, deren Konstitution außer durch Mikroanalyse durch Papierchromatographie der Salzsäure-Hydrolysate bestätigt wurde. (Die von Tschesche nach dem Vortrag erwähnte Analogie zu Arbeiten englischer Autoren bezieht sich lediglich auf die Verwendung tertiärer Amine bei diesen Synthesen).

Aussprache:

Fr. Weygand, Heidelberg: Bei der bekannten Synthese von Glutaminsäure-peptiden, ausgehend von Phthalyl-glutaminsäureanhydrid führt die Umsetzung mit Aminosäuren zu γ -Peptiden (King u. Mitarb.; eigene Versuche), während nach Vortr. die Umsetzung der gemischten Anhydride nur zu Peptiden und nicht zur Bildung von N-benzoylierten Aminosäuren führen soll. Das bes. Verhalten von Phthalyl-glutaminsäureanhydrid mag durch sterische Einflüsse erklärt werden. R. Grewe, Kiel: Könnte bei der Biogenese der Polypeptide gleichzeitig mit der Carboxyl-Gruppe auch die Amino-Gruppe nach Art des Leuchsschen Anhydrids oder acetalartig nach Martius durch Phosphorsäure erfaßt sein? Vortr.: Man hat in der Natur am N-phosphorylierte Aminosäuren (außer Kreatinphosphorsäure) bisher nicht aufgefunden.

B. EISTERT, Darmstadt: Über das Verhalten von Enolen gegen Diazomethan.

Solche β -Dicarbonylverbindungen, die cis-Enolformen bilden können, reagieren in abs.-ätherischer Lösung im allgem. nur sehr langsam mit Diazomethan. Der Grund dafür ist ihre „Chelatisierung“ zu ringförmigen Gebilden, in denen das Proton von beiden Sauerstoffatomen der Pentade $\text{O} \dots \text{C} \dots \text{C} \dots \text{O}$, in die Schere genommen“ und damit ent-acidifiziert ist. Die Frage, ob man es in den Chelaten mit einem allotropen Gemisch der beiden formal möglichen cis-Enolformen mit kleiner Aktivierungsenergie oder mit einer einheitlichen „mesohydriischen“ Verbindung zu tun hat, ist wohl ein Scheinproblem, da das Proton infolge der Wärmerstöße zwischen den beiden O-Atomen „oszilliert“. Die C. Laarsee Hypothese, die für die Keto-Enoltautomerie aufgegeben werden mußte, lebt hier für die Tautomerie zwischen den beiden cis-Enol-Formen wieder auf.

Setzt man zur abs.-ätherischen Lösung des cis-Enolchelats etwas Methanol oder Triäthylamin hinzu, so setzt sofort N_2 -Entwicklung ein, und unter Entfärbung werden Enolmethyläther gebildet. Diese bestehen im Falle des Acetylacetons und des Acetessigesters aus einem Gemisch von cis- und trans-Äther; im Falle des Benzoylacetons besteht das ölige Reaktionsprodukt offenbar aus einem Gemisch der vier möglichen isomeren Äther.

Durch die zugesetzten Reagentien wird also nicht nur der Chelatingeffekt, sondern Umlagerung cis \rightarrow trans ermöglicht. Diese erfolgt im Falle des Methanolzusatzes über die von Dieckmann beim Formylphenyllessigester nachgewiesenen Halbacetale der Ketoformen verhältnismäßig rasch, beim Triäthylamin langsamer. Jedenfalls ist in den nicht-chelatisierten Enolen der energetische Grund für die Bevorzugung der cis-Form nicht mehr vorhanden.

β -Dicarbonylverbindungen, die aus strukturellen Gründen nur trans-Enole bilden können (z. B. Dimedon oder Dihydroresorcin), reagieren auch mit abs.-ätherischer Diazomethan-Lösung ohne Zusätze sofort unter N_2 -Entwicklung zu Elnöäthern.

Die bisher wenig beachtete Möglichkeit der cis-trans-Isomerie von Enolen in OH-haltigen oder basischen Solventien ist geeignet, manche Unstimmigkeiten zu erklären.

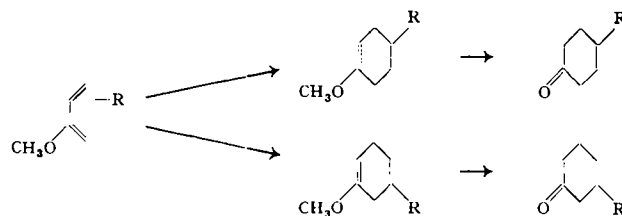
Aussprache:

W. Klemm, Kiel: Da es zur Erklärung der Versuchsergebnisse nicht notwendig ist, eine über die bisherigen Anschauungen hinausgehende Annahme zu machen, sollte man dies nicht tun, um die Frage der Wasserstoffbrücken nicht noch weiter zu komplizieren.

H. FIESSELMANN, Erlangen: Zur Konstitution der Dienaddukte an 2-Methoxy- und 1-Acetoxybutadien.

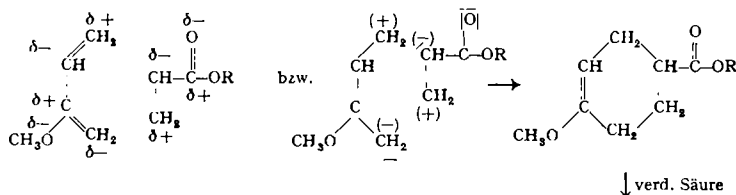
Bei der Dienreaktion von 2-Methoxybutadien mit dienophilen Komponenten kann entweder „para“- oder „meta“-Addition eintreten. Die entstandenen Dienaddukte müssen als Enoläther durch Mineralsäuren

in die entsprechenden Cyclohexanon-Derivate überführbar sein:

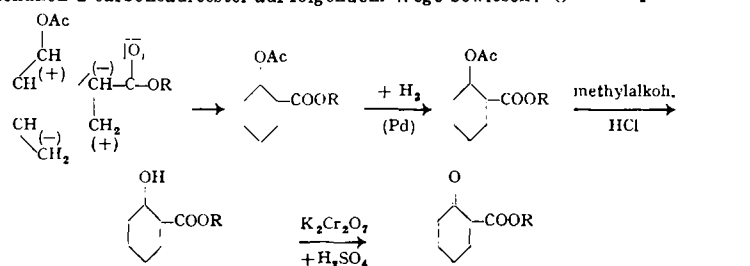


Im Falle von $\text{R} = -\text{CHO}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$ und $-\text{COCH}_3$ konnte einwandfrei der Nachweis geführt werden, daß ausschließlich „para“-Addition erfolgt. So entsteht aus 2-Methoxybutadien und Acrylsäureester ein Methoxytetrahydrobenzoesäureester, der mit verd. Schwefelsäure in Cyclohexanon-4-carbonsäureester übergeht.

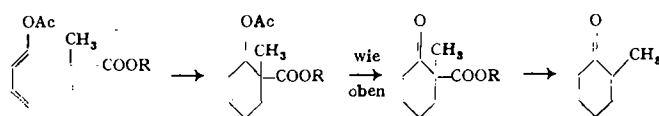
Diese Tatsache läßt sich dadurch erklären, daß durch den „negativen“ Charakter der Methoxyl-Gruppe die Doppelbindungen des Butadiens nur in einer Richtung polarisiert werden können:



Treffen diese Überlegungen zu, dann muß bei 1-Oxybutadienen „ortho“-Addition eintreten. Die Verhältnisse wurden deshalb bei dem leicht zugänglichen 1-Acetoxybutadien näher untersucht und die Konstitution des Dienadduktes mit Acrylsäureester durch Überführung in Cyclohexanon-2-carbonsäureester auf folgendem Wege bewiesen:



Bei Verwendung von α -Methylacrylsäureester entsteht so α -Methylcyclohexanon-2-carbonsäureester, der noch weiter zum α -Methylcyclohexanon abgebaut werden konnte.



H. W. KOHLSCHÜTTER, G. KRÄMER, Darmstadt: Die Hydrolyse von Tricalciumsilicat. (Vorgetr. von H. W. Kohlschütter).

Die technisch wichtigen hydraulischen Eigenschaften der Krystallverbindung $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ beruhen auf der primären Angreifbarkeit der Verbindung durch Wasser (1) und auf der sekundären Bildung CaO-ärmerer Verbindungen, die benachbarte Körner des Ausgangsproduktes verkitten können (2). Formal darf der Gesamtvorgang als Hydrolyse bezeichnet werden. Die Teilvorgänge ergeben ein komplizierteres Bild. Zu (1), besonders zu (2) sind seit Le Chatelier, 1887, vielseitige Untersuchungen ausgeführt worden. Es ist möglich, die Einzelbefunde z. T. qualitativ, z. T. sogar quantitativ miteinander in Beziehung zu bringen, wenn im Experiment nicht nur zwischen Gleichgewicht und Ungleichgewicht unterschieden wird, sondern zusätzlich die Bedingungen klar getrennt werden, unter denen sich die Hydrolyse unmittelbar an der Grenzfläche oder im freien Lösungsraum vor der Grenzfläche des Tricalciumsilicats abspielt. Durch Mikroanalyse wurde der Weg der basischen und der sauren Komponente bei der Hydrolyse in strömendem Wasser verfolgt. Die löslichen Produkte des primären Angriffs wurden mit verschiedener Geschwindigkeit von der Grenzfläche des Tricalciumsilicats abgeführt. Sekundäre Reaktionsprodukte wurden der systematischen elektronenmikroskopischen Analyse unterworfen. Diese Methode lieferte u. a. folgende Ergebnisse: Bei dem primären Angriff von $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ durch Wasser gehen CaO und SiO_2 im Molverhältnis 3:1 in Lösung. Die sekundären Reaktionen verlaufen nicht nach dem Schema einer einfachen Hydrolyse, bei der CaO-reichere Silicate unter Abspaltung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ einseitig in CaO-ärmere Silicate übergehen; neben Abbaureaktionen finden Aufbaureaktionen zwischen Calciumhydroxyd und Kieselsäure statt. Die Neubildung von ungeordneten Calciumsilicathydraten erfolgt an der Grenzfläche von $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ leichter als im freien Lösungsraum.

O. SCHMITZ-DU MONT, Bonn: Komplexechemische Reaktionen in flüssigem Ammoniak³²⁾.

³²⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 212 [1950] sowie den entspr. demnächst ebenda erscheinenden Beitrag.