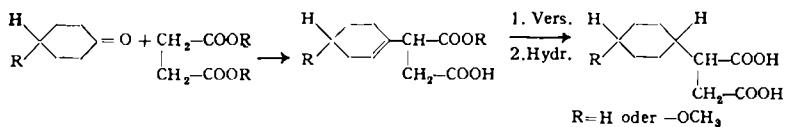
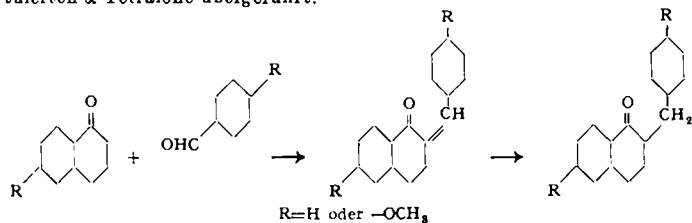


W. S. Johnson modifizierte Ausführung²⁾. Durch Kondensation von Cyclohexanom mit Bernsteinsäureester und Kalium-tert.-Butylat wurde der Halbester der Cyclohexenylbernsteinsäure erhalten, der nach Verseifung und Hydrierung die Cyclohexyl-bernsteinsäure ergab. Zur Darstellung der p-Methoxy-Verbindung wurde analog p-Methoxycyclohexanon³⁾ der Kondensation mit Bernsteinsäure-ester unterworfen.

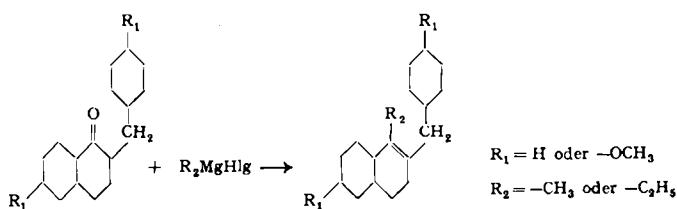


Der Umsatz mit Phenyl- bzw. m-Methoxy-phenylmagnesiumbromid konnte noch nicht durchgeführt werden.

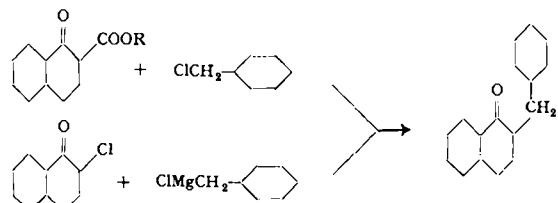
Da offensichtlich der räumliche Abstand der beiden -OH-Gruppen in den synthetischen Östrogenen von großer Bedeutung für die Wirkung ist⁴⁾, sollte versucht werden, bei Verbindungen von der Art der Salzen-schen Dihydronaphthalin-Derivate den Abstand durch Einschieben einer Methylen-Gruppe zwischen hydriertem Ring und aromatischen Substituenten zu vergrößern. Die Kondensation von α -Tetralon, sowie von 6-Methoxytetralon mit aromatischen Aldehyden wie Benzaldehyd, Anisaldehyd, o- und m-Methoxybenzaldehyd, Veratraldehyd und Piperonal, aber auch mit hydroaromatischen Aldehyden wie Tetrahydrobenzaldehyd gelingt im alkalischen Medium mit ausgezeichneten Ausbeuten. Durch Hydrierung werden die schwach gelb gefärbten Chalkone in die substituierten α -Tetralone übergeführt.



Der Umsatz der substituierten 6-Methoxytetralone mit Methyl- oder Äthylmagnesiumhalogenid oder mit Lithiummethyl- oder -äthyl liefert nach der Wasserabspaltung Dihydronaphthalin-Derivate, die durch Ätherspaltung nach E. Späth⁵⁾ in die entsprechenden Oxyverbindungen übergehen. Die östrogene Wirksamkeit konnte noch nicht geprüft werden.



Ferner wurde gefunden, daß sich benzylsubstituierte α -Tetralone auch nach 2 anderen Methoden herstellen lassen. Einmal durch Umsatz von α -Tetralon- β -carbonsäureester mit Benzylchlorid und durch Reaktion von 2-Chlor- α -tetralon mit Benzylmagnesiumchlorid.



Die Untersuchungen – aus äußeren Gründen zeitweise unterbrochen – werden nun weitergeführt.

F. [VB 188]

GDCh-Ortsverband Ruhr

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim (Ruhr) am 2. März 1950

R. HUISGEN, Tübingen: Zur Stereoisomerie der aromatischen Diazo-Verbindungen.

Die erfolgreiche Deutung der Oxim-Isomerie veranlaßte Hantzsch, das N=N-System eine analoge geometrische Isomerie zu postulieren; die Auffindung solcher Isomerenpaare gelang bei den Diazotaten, Diazosulfonaten und Diazocyaniden. Trotz der Entdeckung des cis-Azobenzols 1937 ist bei den isomeren Diazo-Verbindungen auch heute noch die stereochemische Interpretation stark umstritten. Die Isomerie der Diazotate wurde in den 20er Jahren von Angel, die der Diazosulfonate 1943 von Hodgson strukturell gedeutet. Hodgson stellt selbst für die Diazocyanide und Azokohlenwasserstoffe die Stereoisomerie in Abrede. Die Versuche des Vortr. mit Diazoestern lassen dagegen keine andere als die stereochemische Deutung der Isomerie zu.

Die Schwierigkeit und der Reiz der Bearbeitung der Diazo-Verbindungen liegt in deren großer Zerfallsneigung, die jeden Isolierungsversuch vereitelt.

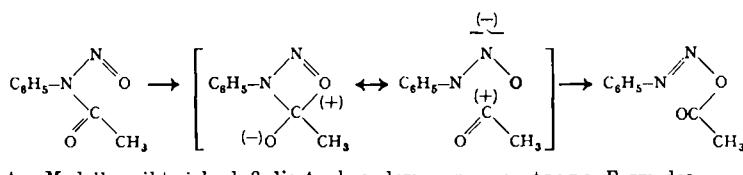
²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 67, 1360 [1945].

³⁾ L. Helfer, Helv. Chim. Acta 7, 932 [1924].

⁴⁾ Schueler, Science 103, 221 [1946].

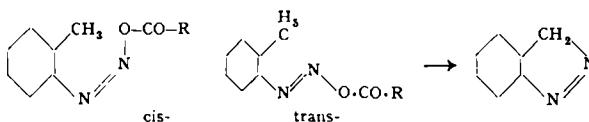
⁵⁾ Mh. Chemie 35, 319 [1914].

Die Diazo-Verbindungen entstehen aus den Nitroso-acyl-aryl-aminen in monomolekularer Umlagerung, deren Abrollen über einen Vierring wahrscheinlich gemacht wird, wie für Nitroso-acetanilid formuliert sei:



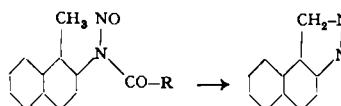
Am Modell ergibt sich, daß die Acylwanderung nur zur trans-Form des Diazo-esters führen kann. Wenn man Acylgruppe und Arylrest (bzw. Alkylrest im Fall der Nitroso-acyl-alkyl-amine) über einen Ring verbindet, wird die Acylwanderung nur dann beobachtet, wenn der Ring mehr als fünfgliedrig ist, obwohl die Isomerisierung zum Diazo-ester mit einer Ringerweiterung um 2 Glieder verbunden ist. Ursache: Das trans-System N=N kann noch nicht spannungsfrei in einen 7-Ring, wohl aber etwa in einen 9-Ring eingebaut werden.

Entspricht der erhaltene trans-Diazo-ester den Eigenschaften der von Hantzsch mit anti- bezeichneten Isomerenreihe? Die von Hantzsch geführte Konfigurationszuordnung der labilen und stabilen Diazo-Verbindungen enthält kein heute noch stichhaltiges Argument. Eine sichere Basis für diese Zuordnung sieht Vortr. im Indazolringschluß von der Diazo-Verbindung des o-Toluidins aus. Für die Kupplung gegen die Methyl-Gruppe ist das Diazonium-Ion ungeeignet; es bedarf der schärfer kuppelnden koval. Diazo-Verbindung. Da sich der Ringschluß zwischen dem Methylkohlenstoff und dem Diazostickstoff abspielt, ist nur von der



trans-Diazo-Verbindung – die folgenden Formeln zeigen es für den Diazo-ester – die Fähigkeit zur Indazol-Bildung theoretisch zu erwarten; bei der cis-Verbindung stört der Acyloxy-Rest die Annäherung der reagierenden Gruppen.

Gefunden wurde die Fähigkeit zur Kupplung gegen die Methyl-Gruppe nur bei den aus den Nitrosoacyl-o-toluidinen erhaltenen trans-Diazo-estern. Das o-Toluol-diazonium-Ion sowie das aus diesem mit Natriumacetat entstehende labile Diazo-acetat liefern nur sehr kleine Mengen Indazol. Das labile Diazoacetat muß also der falschen sterischen Reihe angehören, muß cis-Konfiguration besitzen, womit die von Hantzsch getroffene Konfigurationszuordnung eine experimentelle Stütze erhält. Die vollständige kinetische und präp. Analyse wurde an den Nitroso-acyl-Verbindungen des 1-Methyl-2-naphthylamins vorgenommen, die in Benzollösung quant. Benzindazol liefern:



Das Kupplungsvermögen der Diazo-Verbindungen ist sehr groß. Der von Hantzsch konstatierte Vorzug der cis-(=syn)-Verbindung vor der trans-Reihe läßt sich an einigen Beispielen auch bei den Diazo-estern darstellen.

Die Unterschiede in der Reaktivität der isomeren Diazo-Verbindungen, deren Größe vielfach als unvereinbar mit einer Stereoisomerie angesehen wird, erweisen sich bei vorurteilsloser Prüfung als nur graduell. Weder das Kupplungs- oder Oxydationsvermögen noch die typische Azospaltung unter Stickstoff-Freisetzung sind an eine Isomerenreihe gebunden. Die geometrische Isomerie kann daher als beste Interpretation der Isomerie, der Diazotate, Diazo-estern, Azokohlenwasserstoffe und wohl auch der Diazocyanide gelten.

H. [VB 184]

Leverkusen, BAYER-Werk

am 23. März 1950

W. HIEBER, München: Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Metall-carbonyle¹⁾.

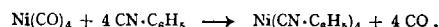
Es wird über Messungen an reinem Kobaltcarbonylwasserstoff berichtet, die u. a. ergeben haben, daß derselbe in seiner Acidität etwa der Phosphorsäure in 1. Dissoziationsstufe entspricht. Besonders im Ammonosystem lassen sich von Kobalt- und von Eisencarbonylwasserstoff nach verschiedenen Verfahren Alkali- und Erdalkalialsalze darstellen, deren Eigenschaften kurz beschrieben werden²⁾. – Vortr. geht von hier zu neueren Arbeiten über die Bildung von Metalcarbonylen aus Kobalt- und Nickel-Verbindungen über. Besondere Beachtung verdient der Mechanismus der Kohlenoxydreaktion von Nickel-Verbindungen in wässrigen Systemen: Voraussetzung für die Entstehung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist hierbei die gleichzeitige Bildung von Nickel(IV)-Verbindungen, nach dem allgemeinen Schema $2 \text{Ni}^{II} \rightarrow \text{Ni}^{IV} + \text{Ni}^0$ ($\text{Ni}^0 = \text{Carbonyl-Ni}$). Auch Nickeldimethylglyoxim gibt darnach mit CO das Carbonyl, sofern man in stark alkalischer Lösung arbeitet³⁾.

¹⁾ Desgl. nach Vorträgen vor der Karlsruher Chem. Ges. am 26. 1. 1950; ferner GDCh Ortsverband Marl, Chem. Werke Hüls am 22. 3. 1950 und GDCh Ortsverband „Ruhr“ und Colloquium des Max-Planck-Instituts f. Kohlenforschung Mülheim/Ruhr am 24. 3. 1950.

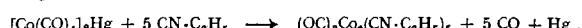
²⁾ Vgl. hierzu H. Behrens, diese Ztschr. 61, 444 [1949].

³⁾ W. Hieber, Naturwiss. 36, 312 [1949].

Schließlich wird über neue Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen berichtet, die im Anschluß an frühere Arbeiten des Vortr. mit Isonitrilen durchgeführt wurden. Während bisher mit Aminen und anderen komplexbildenden Stoffen nur partielle Substitution des CO festgestellt wurde, werden mit Isonitrilen mitunter sämtliche CO-Moleküle ersetzt, z. B.



ein Vorgang, der – bei sonst grundsätzlich gleichem Charakter dieser wie der früheren Substitutionsreaktionen – auf die strukturelle Analogie zwischen Metallcarbonylen und -isonitrilen zurückzuführen ist. Denn es handelt sich in diesen Fällen stets um Durchdringungskomplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindung. Auch sonst tritt unter Beibehaltung der Valenzzahl des Metallatoms an Stelle des CO Isonitrid ein, wenn es auch nicht zum völligen Ersatz der CO-Moleküle kommt. So führen Alkylisonitrite zu gemischten Typen wie $(\text{OC})\text{Ni}(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_3$. Kobaltcarbonyle reagieren besonders lebhaft, geben jedoch nur partiell substituierte, wie Kobaltcarbonyl selbst zweikernige Verbindungen: $[(\text{OC})\text{Co}(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_3]_2$ und $(\text{OC})_3\text{Co}_2(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_5$. Letztere Verbindung entsteht sogar leicht aus dem begümen zugänglichen Kobaltcarbonyl-Quecksilber unter Eliminierung des Edelmetalls:



Carbonylhalogenide reagieren im gleichen Sinne, z. B. gibt $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ spontan das goldgelbe $\text{Fe}(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_4\text{J}_2$. Die Untersuchungen mit anderen Metallcarbonylen, besonders der Eisen- und Chromgruppe, die CO nur langsam austauschen, befinden sich im Gang, wie überhaupt dieses Gebiet unter den vom Vortr. bei seinen Arbeiten über Metallcarbonyle seit langem verfolgten Gesichtspunkten ausgebaut wird. – Die Metallisonitrite sind gegenüber den betr. Kohlenoxydverbindungen durch viel größere Beständigkeit, tiefere Farbe und gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Die Tetraphenylisonitrit-Verbindung des Nickels ist z. B. kanariengelb, zersetzt sich erst oberhalb 105° und wird in der Kälte selbst von konz. Mineralsäuren nicht angegriffen. Starke konz. Laugen zersetzen beim Erhitzen langsam unter Abspaltung von Isonitrit. Die Phenyl-Verbindungen sind in organischen Mitteln leichter löslich als die Methylisonitrite. Insgesamt zeigen die Metallisonitrite Züge, die in gleicher Weise für die Metallcarbonyle wie für metallorganische Verbindungen charakteristisch sind.

H. [VB 186]

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

am 9. März 1950

L. KOFLER, Innsbruck: Über ein neues Hilfsmittel zur raschen Prüfung organischer Substanzen.

Aus einer ursprünglich nur als „Vorwärmer“ zum Heiztisch-Mikroskop gedachten Einrichtung wurde die „Heizbank“ entwickelt, die im wesentlichen aus einem langen schmalen Metallkörper besteht, auf dem durch einseitige elektrische Heizung ein annähernd linearer Temperaturabfall von $\sim 265^\circ$ bis $\sim 50^\circ$ erzeugt wird. Zur Temperaturablesung dient eine eichfähige Skala.

Auf der Heizbank kann man, wie gezeigt wurde, in weniger als 1 min Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte bestimmen. Dadurch und durch die Bestimmung von eutektischen Temperaturen mit geeigneten Testsubstanzen ermöglicht die Heizbank eine schnelle Identifizierung organischer Stoffe. Die Heizbank erlaubt eine genauere Beurteilung der Reinheit als die Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen.

Da auf der Heizbank die Substanzen innerhalb weniger Sekunden auf die Schmelztemperatur gebracht werden, lassen sich hier Schmelzpunkte auch bei vielen zersetzbaren Substanzen reproduzierbar bestimmen. Z. B. Aspirin 143° , Morphin 260° , Rohrzucker 189° . Bei Hydraten kann man das Vorhandensein des Krystallwassers und das Verhalten des Hydrats beim Erhitzen (Entweichen des Krystallwassers, Schmelzen des Hydrats und der wasserfreien Substanz) besser verfolgen als im Kapillarröhrchen.

Bei Zweistoffgemischen läßt sich auf der Heizbank die Klarschmelzgrenze (Punkt der primären Krystallisation) bestimmen. In Verbindung mit der Kontaktmethode, die auf dem Heizmikroskop in wenigen Minuten die Feststellung der Grundform des Zustandsdiagramms gestattet, wird es dadurch möglich, bei Systemen mit einfachem Eutektikum in 30 bis 40 min das Diagramm aufzustellen. Das Verfahren ist unter anderem zur schnellen Kontrolle von Arzneigemischen geeignet, indem man das zu prüfende Präparat und ein entsprechend der Vorschrift hergestelltes Gemisch nebeneinander auf die Heizbank aufbringt und dabei vergleicht, ob die eutektische Temperatur und die Klarschmelzgrenze der beiden Proben übereinstimmen.

Die Heizbank ist bei den Optischen Werken, C. Reichert, Wien und in Deutschland bei Wagner & Munz, München 2, Türkstraße 17, erhältlich.

K.

[VB 182]

Rundschau

Der Neutronen-Pile wird von H. Brown und E. D. Goldberg zur quantitativen Bestimmung von Spuren-Metallen verwandt, die von den Autoren als „Pile-Bestrahlungs-Methode“ bezeichnet wird. Das zu untersuchende Material wird mit langsamem Neutronen im Argonne-Pile bestrahlt und nach bekannten Methoden das darin zu bestimmende Metall durch Zusatz des nichtaktiven Trägers isoliert. Die β -Strahlung des aktivierten Metalls wird dann im Geiger-Müller-Zähler gemessen. Gleichzeitig wird eine bekannte Menge des reinen Metalls bestrahlt und gemessen. Der Gehalt im Ausgangsmaterial wird durch Vergleich der Strahlungs-Abnahme von Analysen- und Test-Probe erhalten. In Meteoriten wurde der Gehalt an einigen Spurenmetallen untersucht und $1,5-3 \gamma$ Gold/g und $0,3-1,6 \gamma$ Rhenium/g gefunden. Diese Werte sind höher als die von Noddack spektroskopisch ermittelten. (Analyst. Chemistry 22, 308/11 [1950]). — J. (902)

Eine verbesserte allgemeine Zustandsgleichung konnte bereits 1944 von Mac Leod¹) dadurch aufgestellt werden, daß an Stelle der bei van der Waals unabhängigen Konstanten b eine von den neuen Konstanten A , B und C nach $b' = A - B\pi - C\pi^2$ abhängige Variable b' tritt, wobei $\pi = p + a/V^2$ ist. W. F. Rush und B. W. Gamson haben die neuen Konstanten bei 20 unpolaren Substanzen als Funktionen der kritischen Daten aufgetragen, wobei die Volumina im flüssigen, kritischen und gasförmigen Zustand und bis zu 210 Atm.-Drucken zur Berechnung herangezogen wurden. Für a und A ergaben sich lineare Beziehungen ($a = 1,82 \cdot 10^8 \cdot V_k^2 \cdot p_k$ und $A = 3,34 \cdot V_k$), während B und C paraboliformig von V_k/p_k bzw. V_k/p_k^2 abhängen. Bei der relativen Unsicherheit der kritischen Daten sind die Abweichungen von $\pm 7\%$ gering. Mit den von den Verff. angegebenen Diagrammen und Formeln lassen sich bei unpolaren Verbindungen a , A , B und C aus den kritischen Daten errechnen, mit deren Hilfe man Volumina und Dichten bei beliebigen Drucken und Temperaturen angeben kann. — (Ind. Engng. Chem. 41, 78/81 [1949]). — W. (880)

Untersuchungen an Gallium(III)-chlorid, die von K. Clusius und F. Hitzig ausgeführt wurden, zeigten, daß GaCl_3 -Dämpfe Gold, Platin, Molybdän und Wolfram nicht angreifen, wohl aber Silber, Kupfer, Blei, Zink und Cadmium, die als Chloride in Lösung gehen. Aus den entstehenden Schmelzen mit Silber und Kupfer sublimiert beim Erhitzen wieder Gallium(III)-chlorid ab (Fp. 78.0° . Kp. 200.4°). Es liegt z. B. beim Silber das heterogene Gleichgewicht: $\text{Ag} + \text{GaCl}_3 \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{GaCl}_2$ vor. Außer Galliumchlorid kann auch metallisches Gallium mit AgCl und anderen Metall-Halogeniden, wie Bleichlorid, CuCl , Quecksilberchlorid, Silberbromid oder Bleibromid reagieren, wobei die Reaktion um so leichter abläuft, je größer die auftretende Wärmetönung ist. Man hat so also eine einfache und ergiebige Methode zur Darstellung von Galliumchlorid und -bromid, was besonders wichtig ist für die Darstellung von $\text{Ga}^{35}\text{Cl}_3$ zur Trennung der Gallium-Isotope ^{69}Ga und ^{71}Ga . (Helv. Chim. Acta 33, 506/11 [1950]). — J. (920)

¹) Trans. Faraday Soc. 40, 439 [1944].

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Bors bei biochemischen und Boden-Untersuchungen schlagen J. T. Hatcher und L. V. Wilcox eine Lösung von 0,05% Carmin in 95–96 proz. Schwefelsäure vor. Bor bildet mit Carmin, noch besser, aber teurer, mit Carminsaure proportional der Konzentration einen roten Farblack. Die Intensität der Färbung wird bei $585 \text{ m}\mu$ spektrophotometrisch gemessen und mit einer Eichkurve auf die Borkonzentration berechnet. Die Farbe des Komplexes ändert sich, auch über viele Stunden, nicht, ebenso hat die Temperatur keinen Einfluß. Der Bor-Gehalt der zu untersuchenden Lösung muß zwischen 5 und $100 \text{ }\mu\text{g/ml}$ liegen, anderenfalls muß die Lösung verdünnt oder konzentriert werden, 2 ml der Lösung werden mit 2 Tropfen konz. Salzsäure und 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt, dann wird das Reagens (10 ml) zugeben und gegen eine Blindprobe colorimetriert. Ebenso wird mit der Asche von organischem Material verfahren. Es müssen selbstverständlich Borsäure-freie Geräte verwendet werden. Störendes Nitrat und Nitrit wurden durch die Salzsäure entfernt. Germanium, Molybdän, Cer, Silikate, Ammoniak, Fluorid und sämtliche im Wasser vorkommenden Metalle und Metallchloride stören nicht. Der relative Fehler der Analysen beträgt $\pm 5\%$. (Anal. Chemistry 22, 567/69 [1950]). — J. (935)

Atomgewichtsreiner Cäsiumalaun läßt sich aus schwedischem Pollucit, einem Aluminium-Cäsium-Silicat (30,77% Cs_2O ; 16,71% Al_2O_3 ; 1,60% Rb_2O ; 0,51% K_2O ; 1,87% Na_2O ; 0,25% Li_2O) in kurzer Zeit kiloweise gewinnen, wenn man, wie K. Clusius und H. Stern angeben, aus dem mit Salzsäure aufgeschlossenen Mineral die Alkalialaune aussüttet und der wiederholten Krystallisation unterwirft. Nach der sechsten Krystallisation besteht das Präparat aus reinem Cäsium-Alaun, wie Leitfähigkeitsmessungen erkennen lassen, die für eine Kaliumalaun-Lösung 3,6 mal größer ist als die einer entsprechenden Rubidium-Alaun-Lösung, die wieder 3,4 mal besser leitet als eine Cäsium-Alaun-Lösung. (Helv. Chim. Acta 33, 462/65 [1950]). — J. (921)

Membranen, Stäbchen und Röhren aus Ionenaustauschharzen und damit imprägniertes Filtrierpapier entwickelte T. R. E. Kreßmann. Die Ionenaustauscher enthalten wie das gekörnte Material SO_3H , COOH - und Amino-Gruppen, nehmen ca. 55% H_2O auf und sind in wässrigen und organischen Flüssigkeiten unlöslich. Durch Salzlösungen können die sauren Harze in jede gewünschte kationische Form gebracht werden. Verwendung als Elektroden zur Bestimmung von Ionenaktivitäten analog wie mit der Glaselektrode; zur Elektrodialyse, wobei durch geeignete Beladung bestimmte „Sieb“-Effekte erzielbar sind, und zur Papierchromatographie. (Nature 165, 568 [1950]). — Ma. (950)

Essigsäure Uranylacetat-Lösungen werden durch Bestrahlung in Methan und CO_2 gespalten, K. Clusius und M. Geldmacher untersuchten diese Photolyse im Quarz-UV und im sichtbaren Licht. Wird CH_3COOD in D_2O mit Quarz-UV bestrahlt, bestehen 21–36% des entweichenden Methans aus CH_3D , der Rest aus CH_4 ; im Tageslicht dagegen werden