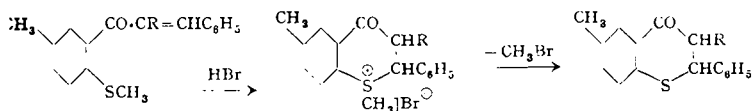


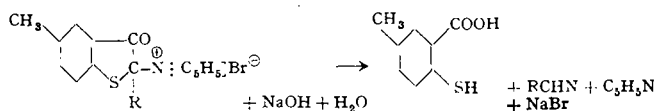
Mitarbeiter bei Synthesen verschiedener Thionaphthen- und Thioflavanon-Derivate sowie für den vorübergehenden Schutz von Alkylmercapto-Gruppen gegen Oxydationsmittel ausgenutzt.

Bei Fortführung dieser Arbeiten¹⁾ fand Votr. in der Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf Aryliden-o-acyl-thiophenoläther eine glatt verlaufende neue Thioflavanon-Synthese. Die nach dem Formelschema hierbei als Zwischenprodukte auftretenden Thioflavanoniumsalsalze konnten als Perchlorate oder Pikrate isoliert werden.



Spaltung der aus den Aryliden-o-acyl-thiophenoläthern erhaltenen Oxido-Verbindungen mit Brom- bzw. Jod-Wasserstoff führte zu Aryliden-3-oxy-thionaphthenen und zu 3-Thioflavanolen. Die letzteren konnten zu Thioflavanolen oxydiert werden; ihr unter den verschiedensten Bedingungen stattfindender Übergang in tiefblaue Kristallite wird zur Zeit noch untersucht.

Aus o-(α -Brom-acyl)-thiophenol-methyläthern entstehen durch Abspaltung von Methylbromid aus den als Zwischenprodukte auftretenden Thionaphtheniumsalsalzen 2-Alkyl- bzw. Aryl-substituierte 3-Oxythionaphthene. Die aus ihren 2-Brom-Derivaten erhaltenen Pyridiniumsalze spaltete Natronlauge in folgender Weise:



Bei diesen Untersuchungen über 3-Oxy-thionaphthene machte Votr. die merkwürdige Beobachtung, daß alkoholische Lösungen des 3-Oxythionaphthens in Gegenwart von Pikrinsäure bereits nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur die Pikrinsäure-Verbindungen des 3-Oxythionaphthen-methyl- bzw. äthyläthers ausscheiden. Die Ausbeuten hieran betragen nach 3-stündigem Stehen oder nach kurzem Aufkochen 90%.

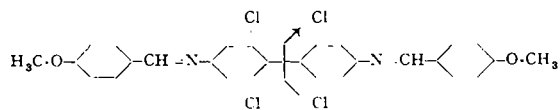
Das im Rahmen seiner Arbeiten notwendig werdende Studium der Friedel-Craftsschen Reaktion mit Thiophenoläthern führte zu einer vorzüglichen Synthese von 2,7-Dimethyl-thioxanthylumsalzen durch Einwirkung von Säurechloriden auf p,p'-Ditolylsulfid. Bei der Untersuchung dieser Salze wurde eine blaueschwarze chinhydron-artige Verbindung von 1 Mol des roten 2,7,9-Trimethyl-thioxanthylum-perchlorats mit 1 Mol 2,7-Dimethyl-9-methylen-thioxanthan gefunden. K. [VB 243]

am 10. Januar 1951

CHR. WIEGAND, Wuppertal-Elberfeld: *Flüssige Kristalle und Molekelbau*.

Durch Vorländer's Baugesetz²⁾ war postuliert worden: „daß die räumlichen Wirkungen sich dahin zusammenfassen lassen, daß das Molekül möglichst langgestreckt und gradlinig gestaltet sein muß, um kristallin-flüssig zu werden. Jede kürzere oder längere Verzweigung des Moleküls am Ende oder in der Mitte kann sich kristallin-flüssig bemerkbar machen“. An den Beispielen der Dianisal-Ketone, der cis-trans isomeren Zimtsäuren und der Cholesterin-Abkömmlinge³⁾ konnte nun gezeigt werden, daß für die Ausbildung kristallin-flüssiger Formen neben dem gradlinig-gestreckten Bau der vorwiegend eine wesentliche Rolle spielt. Dieser Befund steht im Falle der Steroide auch in Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturanalysen⁴⁾.

Neuerdings konnte nun auch an dem Verhalten der folgenden vier Aryliden-benzidine gezeigt werden, daß bei diesen langgestreckten, gradlinigen Verbindungen der ebene Bau eine ausschlaggebende Rolle spielt. Während das Dianisal-benzidin und die entsprechenden 3,3'-Dichlor- und 2,2'-Dichlorbenzidine kristallin-flüssige Phasen aufweisen, sind diese beim 2,2',6,6'-Tetrachlorbenzidin-Derivat:



nicht mehr feststellbar, da die o-ständig zur Diphenyl-Bindung befindlichen Chlor-Atome eine ebene Lagerung der beiden Benzolkerne des Diphenyl-Mittelstücks nicht zulassen⁵⁾. Im Falle des Disalicylal-benzidins,



das von Vorländer²⁾ als Ausnahme angeführt wird, konnte die Ebnung der Molekel zurückgeführt werden auf die beiden Protonbrücken. Derartige Wirkungen von H-Brücken konnten bereits früher⁶⁾ durch UV-Spektren nachgewiesen werden. W. [VB 258]

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 563, 15 [1949]; 566, 139 [1950]; Chem. Ber. 83, 90 [1950].
²⁾ Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig 1924.
³⁾ Chr. Wiegand u. E. Merkel, Z. Naturforsch. 3b, 313 [1948]; Chr. Wiegand, ebenda 4b, 249 [1949].
⁴⁾ D. Crowfoot, Vitamins and Hormones. 11. 409 New York, 1944.
⁵⁾ Erscheint demnächst.
⁶⁾ Chr. Wiegand u. E. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 557, 244 [1947].

GDCh-Ortsverband Berlin

am 11. Dezember 1950

I. N. STRANSKI, Berlin: *Die erzwungene Kondensation. Über das Verhalten der verschiedenen Arsenik-Modifikationen*¹⁾.

Verhalten und Eigenschaften von Einstoffsystemen werden sehr häufig von drei Regeln bestimmt: der über die Unüberhitzbarkeit einer Modifikation über ihren Schmelz- und Umwandlungspunkt, der Ostwaldsehen Stufenregel und derjenigen, die der bei höherer Temperatur stabilen Modifikation die höhere Kristallsymmetrie zuschreibt.

Offenbar als Ausnahme erwies sich das Arsenik mit den Modifikationen Arsenolith und Claudetit I und II. Arsenolith kristallisiert regulär im Diamantgitter, Claudetit I dagegen als die bei höherer Temperatur stabile Modifikation monoklin; die Claudetit II-Struktur wird noch erforscht. Während beim Arsenolith die einzelnen Punktgruppen von den Schwerpunkten hauptvalenzmäßig in sich abgesättigter Doppelmolekeln besetzt sind, ähnlich denen, die im Gaszustand bis zu hohen Temperaturen allein vorliegen, bildet Claudetit I (und vermutlich auch II) ein Hauptvalenzschichtengitter, dessen Nahordnungsstruktur weitgehend mit der des glasigen Arsens bzw. des erzwungenen Kondensats übereinstimmt. Aus dieser grundsätzlichen Verschiedenheit im Gitteraufbau lassen sich alle bisher festgestellten Anomalien erklären, wie die etwa 1000 bzw. 100 mal geringere Verdampfungsgeschwindigkeit von Claudetit I bzw. dem erzwungenen Kondensat oder Arsenik-Glas, ihre Umwandlungsgeschwindigkeit ineinander usw. So ist zur Verdampfung oder Kondensation von Claudetit, Arsenik-Glas oder dem erzwungenen Kondensat, bzw. zur Umwandlung Arsenolith \rightleftharpoons Claudetit usw., stets eine relativ hohe Anregungsenergie notwendig, entspr. der Lösung von Hauptvalenzbindungen, deren Katalysierung durch Wasser wahrscheinlich über ein intermediär gebildetes Hydrat führt, das nachgewiesen werden konnte. Entsprechendes gilt für die Keimbildungshäufigkeit J des Claudetits. Wegen der größeren Dichte und somit größeren spez. Oberflächenenergie des Claudetits muß sie zwar rein formal geringer als die des Arsenoliths ausfallen. Sie kann aber durch die additiv zur Keimbildungsarbeit A_k im Exponenten der Keimbildungshäufigkeit $J = B \cdot e^{-A_k/kT}$ hinzutretende Größe ψ_k praktisch völlig vernachlässigt werden, es sei denn, daß Wasserdampf die Claudetit-Bildung katalysiert. Dann wird nämlich ψ_k , die Anregungsenergie zum Einbau einer As_4O_6 -Dampfmolekel in einen Claudetit-Keim, genügend erniedrigt. Ganz allgemein kann ψ_k auch dann vernachlässigt werden, wenn es gewissermaßen vorausbezahlt wird, z. B. durch Dissoziation, Anreißen einer Doppelmolekel usw. In diesem Falle findet der Effekt der erzwungenen Kondensation statt, wie er außer beim As_2O_3 beim Sb_2O_3 , As_2S_3 , P_2O_5 , P, As und $(\text{CN})_2$ gefunden worden ist. Es ergeben sich Nutzenanwendungen sowie Vergleiche mit anderen Effekten, wie dem von van Arkel und de Boer und dem Taylor-Effekt der gehemmten Adsorption.

E. W. MÜLLER, Berlin: *Beobachtung monomolekularer Schichten und einzelner Molekeln mit dem Feldelektronenmikroskop*.

Im Feldelektronenmikroskop wird die sehr vollkommen halbkugelig verrundete einkristalline Spitze einer Kathode aus einem hochschmelzenden Metall, meist Wolfram, nach Anlegen einer Anodenspannung von 3000–5000 V auf einem Leuchtschirm in etwa 5 cm Entfernung abgebildet. Dabei erreicht man bei einem Spitzenradius von 10^{-5} cm durch unmittelbare radiale Projektion ein 50000fach vergrößertes Bild der Kathodenoberfläche, auf der die verschiedenen indizierten Kristallflächen leicht an der unterschiedlichen Emission zu erkennen sind, die als Tunnel-effekt allein unter der Einwirkung des hohen elektrischen Feldes unabhängig von der Temperatur erfolgt. Das Auflösungsvermögen beträgt etwa 15 Å. Mit Hilfe einer lichtstarken Projektionsoptik läßt sich der Leuchtschirm in etwa 2 m Durchmesser auf die Leinwand projizieren, so daß die Emission der Spitzenkalotte in 10^7 facher Vergrößerung vorgeführt werden kann.

Die Oberfläche der Wolframspitze ist außerordentlich empfindlich gegen monomolekulare Adsorptionsschichten, die die Emission der verschiedenen Kristallflächen in verschiedenartiger Weise beeinflussen. Durch Erhitzen der Spitze lassen sich Adsorptionsschichten beseitigen, wobei die Temperatur, bei der eine merkliche Beweglichkeit der adsorbierten Stoffe auf der Oberfläche einsetzt, sowie in einzelnen Fällen auch die Aktivierungswärme der Oberflächenwanderung meßbar wird.

Umgekehrt lassen sich durch Adsorption aus der Gasphase oder durch Aufsublimieren Adsorptionsschichten herstellen. Bei Metallen mit größeren Atomen (z. B. Ba) oder bei Stoffen, die in molekularer Form sublimieren, weist das Emissionsbild eine körnige Struktur auf, wobei der Korndurchmesser objektseitig scheinbar etwa 20 Å beträgt. Aus Messungen der Oberflächenwanderung derartiger Bildpunkte und des Kontrastes gegenüber der Emission der unbedeckten, glatten Kristallfläche läßt sich berechnen, daß hier einzelne Atome oder kleine Molekeln sichtbar werden, die durch ihre hervorragende Lage auf der Kristallfläche eine lokale Feldstärkerhöhung und damit verstärkte Emission bewirken. Derartige, mindestens 3 Å große Partikel sind als Strousscheibchen von scheinbar 20 Å Durchmesser zu erkennen, wenn ihr mittlerer Abstand voneinander diese Größe überschreitet.

Zum Sichtbarmachen eignen sich besonders gut mittelgroße organische Molekeln. Bei flachen Molekeln tritt ein besonderer Aufspreiz-effekt der Elektronenbahnen auf, der Einzelheiten der Molekelstruktur sichtbar werden läßt, die wesentlich unter dem normalen Auflösungsvermögen von 15 Å liegen²⁾.

am 8. Januar 1951

K. R. GOLDSTEIN, Berlin: *Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften vollsynthetischer Fasern*³⁾. R. [VB 260]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 299 [1949]; 59, 93 [1947].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 582 [1950]; 63, 32 [1951].

³⁾ Vgl. Chemiker Z. 75, 56 [1951].

