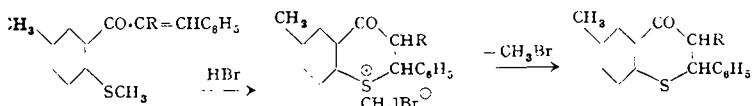


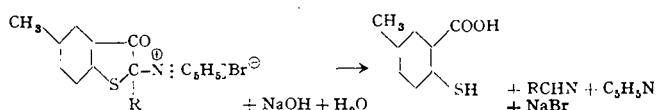
Mitarbeiter bei Synthesen verschiedener Thionaphthen- und Thioflavanon-Derivate sowie für den vorübergehenden Schutz von Alkylmercapto-Gruppen gegen Oxydationsmittel ausgenutzt.

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



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

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



Bei diesen Untersuchungen über 3-Oxy-thionaphthene machte Vortr. 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%.

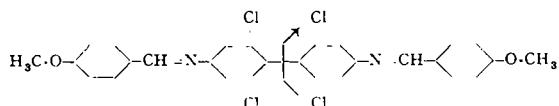
Das im Rahmen seiner Arbeiten notwendig werdende Studium der Friedel-Craftschen Reaktion mit Thiophenoläthern führte zu einer vorzüglichen Synthese von 2,7-Dimethyl-thioxanthylumsalzen durch Einwirkung von Säurechloriden auf p,p'-Ditolsulfid. Bei der Untersuchung dieser Salze wurde eine blaurote chinhydrond-artige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

am 10. Januar 1951

CHR. WIEGAND, Wuppertal-Elberfeld: Flüssige Kristalle und Molekeltbau.

Durch Vorländers 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 ebene 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 Arylidene-benzidine gezeigt werden, daß bei diesen langgestreckten, gradlinigen Verbindungen der eben 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 Disalicyloylal-benzidins,



das von Vorländer²⁾ als Ausnahme angeführt wird, konnte die Ebnung der Moleköl 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. II. 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-Modifikationen¹⁾.

Verhalten und Eigenschaften von Einstoffsystmen werden sehr häufig von drei Regeln bestimmt: der über die Unüberhitzbarkeit einer Modifikation über ihren Schmelz- und Umwandlungspunkt, der Ostwaldschen 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 Punktlagen von den Schwerpunkten hauptsächlich in sich abgesättigter Doppelmolekülen 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 Arseniks 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 Katalyse durch Wasser wahrscheinlich über ein intermedier 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 ϕ_k praktisch völlig vernachlässigt werden, es sei denn, daß Wasserdampf die Claudetit-Bildung katalysiert. Dann wird nämlich ϕ_k , die Anregungsenergie zum Einbau einer As_4O_6 -Dampfmoleköl in einen Claudetit-Keim, genügend erniedrigt. Ganz allgemein kann ϕ_k auch dann vernachlässigt werden, wenn es gewissermaßen vorausbezahlt wird, z. B. durch Dissoziation, Anreßen einer Doppelmoleköl usw. In diesem Falle findet der Effekt der erzwungenen Kondensation statt, wie er außer beim As_2O_3 beim Sb_2O_3 , As_2S_2 , P_2O_5 , P, As und $(CN)_2$ gefunden worden ist. Es ergeben sich Nutzanwendungen 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 Moleküle 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 Spitzenumfang von 10^{-5} cm durch unmittelbare radiale Projektion ein 500000-fach 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 Spitzenkaltezone 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 Moleküle sichtbar werden, die durch ihre hervorstehende Lage auf der Kristallfläche eine lokale Feldstärkerhöhung und damit verstärkte Emission bewirken. Derartige, mindestens 3 Å große Partikel sind als Strousscheiben von scheinbar 20 Å Durchmesser zu erkennen, wenn ihr mittlerer Abstand voneinander diese Größe überschreitet.

Zum Sichtbarmachen eignen sich besonders gut mittelgroße organische Moleküle. Bei flachen Molekülen tritt ein besonderer Aufspreizeffekt der Elektronenbahnen auf, der Einzelheiten der Molekölstruktur sichtbar werden läßt, die wesentlich unter dem normalen Auflösungsvermögen von 15 Å liegen²⁾.

am 8. Januar 1951

K. R. GOLDSSTEIN, Berlin: Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften vollsynthetischer Fasern³⁾. 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].

**Bergakademie Clausthal, Gmelin-Institut und
Ortsverband Harz der GDCh**

am 11. Januar 1951 in Clausthal

Festliche Kolloquiumssitzung aus Anlaß der Vollendung des 75. Lebensjahres von Prof. Dr. Julius Meyer, bis 1946 Ordinarius für anorganische und analytische Chemie an der Universität und TH. Breslau.

Prof. Dr. E. Pietsch, Vertrauensmann des Ortsverbandes Harz, würdigte die wissenschaftlichen Verdienste des Jubilars und übermittelte die Glückwünsche verschiedener Institutionen zugleich im Namen von Prof. Ziegler sowie der Bergakademie Clausthal. Prof. Hartmann, Braunschweig, überbrachte im Namen des Rektors die Grüße seiner Hochschule, die die Patenschaft für Breslau übernommen hat.

W. KLEMM, Kiel: Anomale Wertigkeiten.

Es wird zunächst gezeigt, daß bei festen Substanzen die stöchiometrische Wertigkeit durchaus nicht immer eindeutige Rückschlüsse auf die vorhandenen Ionen gestattet. Es werden dann die in den letzten Jahren neu entdeckten Wertigkeiten bei Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Ag besprochen und die ungelösten Probleme bei Sc, Ti und Au behandelt. Bei den Alkalimetallen wird auf die in ihrer Struktur noch ungeklärten höheren Fluor-Verbindungen (H. Bode) hingewiesen¹⁾. Während die Ca(I)-Verbindungen nach neueren amerikanischen Untersuchungen nicht existieren, ist AlI sichergestellt, tritt aber nur in gasförmigen Verbindungen auf. Si kommt, insbes. nach den Untersuchungen von R. Schwarz, in sehr verschiedenen Ladungszuständen vor. Das von Zintl entdeckte Na_2NO_2 mit N^{II} enthält im wesentlichen $(\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2)^{4-}$ -Ionen, wie das magnetische Verhalten zeigt. Schließlich wird auf andere Wertigkeitsprobleme, besonders bei den Anionen der 4. Gruppe hingewiesen. H. [VB 261]

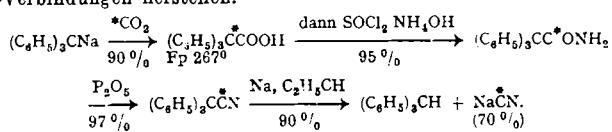
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 338, 449 [1950]; 61, 327 [1949].

Rundschau

Eine einfache Gewinnung von ^{64}Cu über das Cu-Phthalocyanin mit einer Ausbeute von 90% Radiokupfer geben W. Herr und H. Götte an. Die verbleibende geringe Menge inaktives Cu stören bei chemischen, biologischen oder medizinischen Versuchen im allgem. nicht. 50 g des mit langsamem Neutronen bestrahlten ^{63}Cu (n, γ) ^{64}Cu) und feingepulverten Cu-Phthalocyanins werden in 11–12 n H_2SO_4 oder HCl , der etwas Methanol zugesetzt ist, 20 min gekocht. Danach wird der unveränderte Farbstoff filtriert und das Radiokupfer im Filtrat mit Zn oder durch Elektrolyse an Pt isoliert. Die Ausbeute beträgt nur 24%, jedoch ist die Methode wesentlich einfacher und billiger als die Abtrennung über den Cu-Salizylaldehyd-o-phenylen-diiimin-Komplex, wie es L. Szilard vorgeschlagen hatte¹⁾. (Z. Naturforsch. 5a, 629/30 [1950]). — W. (1114)

Zur Beurteilung von Arbeit und Leistung analytischer Methoden hat A. Schleicher die Begriffe „analytisch genutzte Arbeit“ (in Analogie zur maximalen Arbeit) und „analytisch genutzte Leistung“ vorgeschlagen. Für eine elektrolytische Bestimmung ergibt sich z. B. folgende Ableitung: Eine Stromstärke/Zeit-Kurve ergibt die Gesamtmenge Coulombs C entsprechend $C = \int_{t_0}^t i \cdot dt$. Durch Division mit 96 490 erhält man hieraus die Strommenge F in Farad. Die Zeit t ist in den Formeln in sec. einzusetzen. Bezieht man auf ein bestimmtes Zeitintervall, z. B. 5 min, so ergibt sich die analytisch genutzte Arbeit als Produkt aus aufgewandten Coulombs und dem Spannungs- bzw. Potentialgefälle Volt-Coulombs innerhalb dieser Zeit. Da beide Größen mit der Zeit variabel sind, muß integriert werden und man erhält $A = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_5} C \cdot (V - C) \cdot d\epsilon$, wobei ϵ_0 und ϵ_5 die Potentiale bei 0 und 5 min darstellen. Entsprechend ergibt sich die Leistung zu $L = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_5} i \cdot W \cdot d\epsilon$ (W = Watt). — Die auftretenden Integrale lassen sich aus den graphischen Diagrammen durch Auszählen der Flächen oder durch Abwiegen ermitteln. — (Z. analyt. Chemie 131, 325/333 [1950]). — W. (1099)

Eine Methode zur Darstellung markierten Natriumcyanids aus Kohlendioxyd unter Umgehung hoher Temperaturen und hoher Drucke geben B. Belleau und R. D. H. Head an. Triphenylmethyl-natrium wird zur Triphenyl-essigsäure carboxyliert, dieses in das Amid durch Behandlung mit Thionylchlorid und Ammoniak überführt und daraus durch 50 h Kochen mit Phosphorpentoxyd in Toluol das Nitril erhalten. Dies wird mit Natrium in Alkohol zu Triphenylmethan und Natriumcyanid in einer Gesamtausbeute von 68–72% gespalten. Eine Reinigung der Zwischenprodukte ist nicht nötig. Besonders angenehm ist, daß aus der kleinen CO_2 -Molekel eine große, hochschmelzende entsteht, was die Handhabung erleichtert. Aus dem Reaktionsprodukt lassen sich dann andere C-1-Verbindungen herstellen.



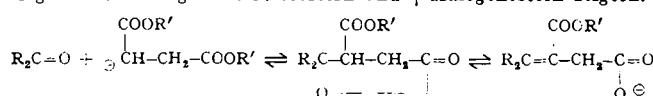
(J. Amer. Chem. Soc. 72, 4268 [1950]). — J. (1136)

Die Addition von Polyhalomethan an Alkine untersuchten M. S. Kharash und Mitarb. Unter der Wirkung von sichtbarem Licht oder Radikal-Initiatoren addiert sich Brom-trichlor-methan an 1-Oktin und bildet ausschließlich das 1:1-Addukt; dies wurde durch den Halogen-Gehalt, durch Messung des scheinbaren Molekulargewichts in Benzol und durch das Ergebnis der Ozonisation erkannt, bei der man neben der Säure RCOOII Trichlor-acetaldehyd, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$, erhält. Mit 2-Oktin oder Phenyl-acetylen entstehen neben dem 1:1-Addukt in 16–20 proz. Ausbeute 1:2-Addukte. Merkwürdigerweise verläuft die Reaktion mit aliphatischen Alkinen und Tetrachlor-kohlenstoff an Stelle von Brom-trichlor-methan ganz anders: es entstehen nicht destillierbare Produkte der Zusammensetzung $\text{R}'\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ und Polymere; mit Phenylacetylen entstehen bei der gleichen Reaktion kurzkettige Polymere, die Chlor enthalten. Unter denselben Bedingungen erhält man mit Alkenen einheit-

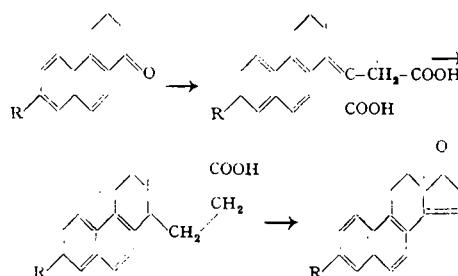
liche 1:1-Addukte in guter Ausbeute. Daher wurde untersucht, wo die geringere Reaktionsfähigkeit der Alkine gegenüber den Alkenen liegt. Zunächst fand man, daß die entspr. Alkene nur größere Reaktivität mit Polyhalomethanen zeigen, als die entspr. Alkine. Die liegt sowohl in der Fähigkeit freies Trichlor-methyl-Radikal zu addieren, wie in der Fähigkeit des dadurch entstandenen neuen Radikals $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CR}'\text{C}^+$, mit weiterem Brom-trichlor-methan zu reagieren. Phenyl-acetylen reagiert bedeutend rascher als 1-Oktin, so daß in Gegenwart beider das Phenyl-acetylen alle Trichlor-methyl-Radikale abfängt; allerdings vermag das genannte resultierende Intermediär-Radikal nicht, mit BrCCl_3 , $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CR}'\text{Br} + \text{Cl}_3\text{C}^+$ zu bilden, so daß im Netto-Effekt kurzkettige Polymere entstehen. (J. Org. Chemistry 15, 966 [1950]). — J. (1133)

Die Synthese aromatischer Fluoride durch Diazotierung in wasserfreiem Fluorwasserstoff empfehlen R. L. Ferm und C. A. Vander Werf. Die Methode basiert auf dem Patent von Oswald und Scherer (D. R. P. 600 706 (30. 7. 1934)). Amine, die mit Gruppen mit einem oder mehreren einsamen Elektronen-Paaren ortho-substituiert sind, geben keine oder schlechten Ausbeuten, vermutlich durch Brückebildung des einsamen Elektronen-Paars mit dem äußeren Stickstoff der Diazonium-Gruppe. Man arbeitet in Monelmetall-Gefäßen. 20 Mol wasserfreier Fluorwasserstoff werden langsam zu 1 Mol des Amins gegeben und bei 0° mit 1,2 Mol reinem Natrium-nitrit diazotiert. Dann wird langsam erwärmt, bis sich mäßig schnell Stickstoff entwickelt. Nach dem Abkühlen wird mit Eis verdünnt und Dampfdestilliert. Es wurden hergestellt: Fluorbenzol (87%), o-Fluortoluol (73%), m-Fluor-toluol (82%), p-Fluor-toluol (78%), 4-Fluoro-1,3-dimethylbenzol (57%), 2-Fluoro-1,4-dimethylbenzol (43%), m-Fluor-chlorbenzol (81%), m-Nitro-fluorbenzol (39%), p-Nitro-fluorbenzol (62%), m-Fluor-phenol (46%), o-Fluor-diphenyl (82%) und die drei Fluor-benzoësäuren (o: 57%; m: 78%; p: 98%). Behandlung von Sulfanilsäure-amid ergab eine kleine Menge p-Fluor-benzol-sulfonylfuorid, das in 38% Ausbeute nach folgender, bisher unbekannter, allgemein auf Sulfonamide zu übertragender Reaktion gewonnen wurde: Die Fluorwasserstoff-Lösung des Sulfonamids wird mit einem zweimalaren Überschuß an Natriumnitrit behandelt und das Reaktionsprodukt wie angegeben weiter verarbeitet. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4809 [1950]). — J. (1150)

Die Stobbe-Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Bernsteinäureanhydrid wurde von W. S. Johnson und Mitarb. untersucht. Der Mechanismus dieser in der Steroid-Chemie viel verwandten Reaktion verläuft in einer aldol-artigen Reaktion über einen γ -Lacton-Ester, wie analoge Beobachtungen an Ketoestern und γ -Halogenestern zeigten.



Als Katalysatoren dienen Natriumalkoholat, oder besser Natriumhydrid. Der Verlauf der Reaktion kann dann gleichzeitig an dem entwickelten Wasserstoff verfolgt werden. Mit dieser Reaktion wurde aus 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren 14,15-Dehydro-equilenin-methyläther dargestellt, der in bekannter Weise in Equilenin verwandelt werden kann. Damit wurde eine einfache neue Totalsynthese dieses Steroids beschrieben.



(J. Amer. Chem. Soc. 72, 501/17 [1950]). — J. (1151)

¹⁾ Nature L. 134, 462 [1934].