

**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]

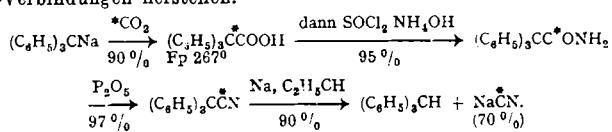
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 338, 449 [1950]; 61, 327 [1949].

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.



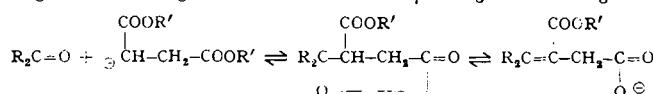
(J. Amer. Chem. Soc. 72, 4268 [1950]). — J. (1136)

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-

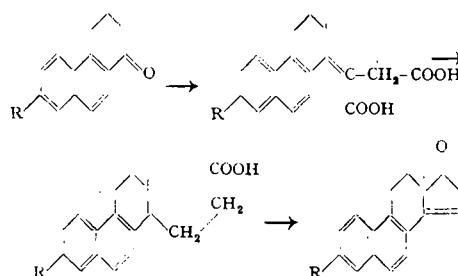
liche 1:1-Addukte in guter Ausbeute. Daher wurde untersucht, wo die geringere Reaktionsfähigkeit der Alkine gegenüber den Alkenen liegt. Zunächst fand man, daß die entspr. Alkene nur größere Reaktivität mit Polyhalomethanen zeigen, als die entspr. Alkine. Die liegt sowohl in der Fähigkeit freies Trichlor-methyl-Radikal 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].