

am 8. Januar 1951

F. BOHLMANN, Braunschweig: *Konstitution und Lichtabsorption*¹⁾.

I. Carbonyl-Derivate: Es wurden die Spektren einer größeren Anzahl von Carbonyl-Derivaten untersucht und verglichen. Bei allen Derivaten, die sich vom Hydrazin ableiten, ist gegenüber den entspr. CO-Verbindungen eine Verschiebung der Absorptionsmaxima ins Langwellige zu beobachten. Dies wird der Wirkung des freien Elektronenpaares der NH-Gruppe zugeschrieben. Die NH-Gruppe ersetzt in den untersuchten Fällen auch in einer Kette ungesättigter Bindungen praktisch eine C=C-Bindung. Auffallend ist die kurzwellige Absorption der Dinitrophenylhydrazone im Vergleich zu den p-Nitrophenylhydrazonen. Durch die Untersuchung der Spektren von N-Methyl-dinitrophenylhydrazonen sowie der p-Nitro- und Dinitro-phenyl-hydrazone in stark alkalischer Lösung konnte eine gewisse Klärung der Verhältnisse erbracht werden. Die N-Methyl-dinitrophenylhydrazone absorbieren ca. 20 mμ langwelliger als die entspr. Dinitrophenylhydrazone und somit praktisch gleich wie die p-Nitrophenylhydrazone, während die N-Methyl-p-nitrophenylhydrazone nicht langwelliger absorbieren. Durch die Einführung einer N-Methyl-Gruppe wird die Wechselwirkung zwischen NH-Gruppe und o-Nitro-Gruppe aufgehoben. Die Spektren der N-Methyl-dinitrophenylhydrazone zeigen stark ausgeprägte Nebenmaxima, die dem Chromophor R-(CH=CH)_n-CH=N- zuzuordnen sind. Azobenzol-semicarbazone zeigen ähnliches Verhalten wie die Dinitrophenyl-semicarbazone. Die beiden getrennten chromophoren Systeme beeinflussen sich nur wenig.

II. Diacetylen-Verbindungen: Es wurden die spektralen Verhältnisse bei Diacetylen-Kohlenwasserstoffen untersucht. Durch Kondensation von Diacetylen-dimagnesium-bromid mit geeigneten Ketonen und Aldehyden (z. B. Phenylacetone und γ-Phenyl-α-methyl-crotonaldehyd) wurden Diacetylendiole erhalten, die durch Wasserabspaltung in die entspr. Kohlenwasserstoffe übergeführt wurden. Die Spektren der Diacetylendiole und Kohlenwasserstoffe, bei denen an beiden Seiten der -C≡C-C-Gruppe je eine -C=C-Bindung oder ein Phenyl-Ring steht, zeigen „anomale“ Spektren mit mehreren, scharf ausgeprägten Maxima. Kommt an beiden Seiten je eine -C=C-Bindung hinzu, so gehen die Maxima mehr ineinander über. Beidseitige Konjugation einer weiteren -C=C-Bindung führt dann zu Substanzen, die wieder weitgehend „normale“ Spektren aufweisen. Wie bei den Mono-acetylen-Kohlenwasserstoffen ist das Maximum gegenüber den entspr. Äthylen-Verbindungen ins Kurzwellige verschoben, und zwar um den doppelten Betrag (ca.

¹⁾ Die Arbeiten sollen ausführlich in den Chem. Ber. erscheinen.

30 mμ). Die Beobachtungen wurden dahingehend gedeutet, daß die der Diacetylen-Gruppe eigenen zusätzlichen beiden π-Elektronenpaare in den Anfangsgliedern starke Störungen hervorrufen, die bei größerer Anzahl von konjugierten -C=C-Bindungen verschwinden, da die „überschüssigen“ π-Elektronen die Möglichkeit haben, sich auf das ganze π-Elektronensystem zu verteilen. [VB 263]

GDCh-Ortsverband Köln

am 16. Februar 1951

R. SCHWARZ, Aachen: *Neuere Ergebnisse der Silicium-Chemie.*

Die Untersuchungen des Vortr. über Kieselsäure-ester, die sich bisher auf Isopropyl- und Isobutyl-Abkömmlinge erstreckten¹⁾, wurden auf zweiwertige aromatische Phenole ausgedehnt. Mit Brenzkatechin entsteht als ein hartes, sprödes in CHCl₃ lösliches Harz, der cyclisch gebaute Tetraester vom Molgew. 975, bei dem die Brücken zwischen den 4 Si-Atomen aus -O-C₆H₄-O-Gruppen des o-Diphenols gebildet werden und jedes Si noch einen C₆H₄O₂-Rest trägt. — Mit Resorcin bildet sich dank der m-Stellung der OH-Gruppen ein Ester, bei dem auf 1 Si 3 Resorcin kommen. Das gelbe weiche Harz ist unlöslich und offenbar hochpolymer. Für seine Struktur wird fortlaufende lineare Verkettung von Si-Atomen, die ihrerseits noch je 2 -O-C₆H₄OH-Gruppen tragen, über -O-C₆H₄-O-Brücken angenommen. Eine Kettenstruktur kann auch aus der Tatsache erschlossen werden, daß als Hydrolysenprodukt die Kieselsäure in Form langer Fäden restiert. — Hydrochinon bildet ähnlich wie Resorcin entweder ein kettenförmiges hochpolymeres Reaktionsprodukt, oder es entsteht bei anderen stöchiometrischen Verhältnissen (1 SiCl₄ : 2 Hydrochinon) eine Bandstruktur mit zwei Ketten, die über eine Hydrochinon-Brücke kondensiert sind. — Bei der Veresterung von SiCl₄ mit Salicylsäure-methylester entsteht ein durchsichtiges, bernsteinartiges Harz, löslich im CHCl₃, vom Molgew. 1800. Es handelt sich um einen heterocyclischen 12-Ring mit 6 Si-Atomen, wo jedes Si noch zwei Reste der Salicylsäure in Form eines Salicylsäureanhydrids (OH-C₆H₄-C(=O)-O-C₆H₄-OH) trägt. Dieses bisher unbekannte Anhydrid,

das bei der Hydrolyse frei wird, bildet weiße Kristalle, Fp. 204,5°, die durch mehrtündiges Kochen mit Wasser in Salicylsäure übergehen. Bei der thermischen Zersetzung zerfällt der Ester in Xanthon, CO₂ und SiO₂. — Schließlich wird über Versuche berichtet, in denen das SiS₂ mit feuchter Luft zu Kieselsäure hydrolysiert wird. Beim isothermen Abbau des Reduktionsproduktes sind Hydratstufen nachzuweisen, die besonders deutlich die Existenz der Polymetasäure (x SiO₂·xH₂O) evident machen. Sch. [VB 264]

¹⁾ R. Schwarz u. A. Keßler, Z. anorg. Chem. 263, 15 [1950].

Rundschau

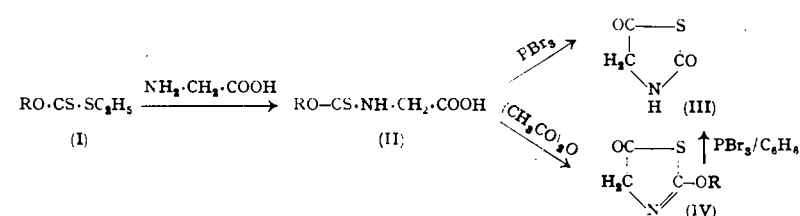
Magnesiumwasserstoff MgH₂ als bisher allein noch fehlendes Hydrid der 2. Hauptgruppe konnten E. Wiberg und R. Bauer auf zwei Wegen erhalten: Mg-dialkyle zersetzen sich im Hochvakuum thermisch unter Bildung von MgH₂, so z. B. Mg(C₂H₅)₂ = MgH₂ + 2 C₂H₄ bei 175° und Mg(C₄H₉)₂ = MgH₂ + 2 C₄H₈ bei 200°. In ätherischer Lösung reagiert ein Überschuß von Mg-dialkyl mit Diboran ebenfalls unter Bildung von MgH₂, entspr. 3 MgR₂ + B₂H₆ = 3 MgH₂ + 2 BR₃. Magnesiumwasserstoff ist ziemlich stabil, er ist an der Luft nicht selbstentzündlich und ist im Vakuum bis nahezu 300° stabil. Thermische Zersetzung führt zu einem Mg-Spiegel. Mit Wasser tritt gemäß MgH₂ + 2 H₂O = Mg(OH)₂ + 2 H₂ heftige Reaktion ein. MgH₂ ist fest, weiß und in Äther löslich. (Z. Naturforsch. 5b, 396/97 [1950]). — W. (1172)

Magnesium-aluminiumhydrid der Formel MgH₂·2 AlH₃ oder Mg(AlH₄)₂ stellen E. Wiberg und R. Bauer in ätherischer Lösung her, indem sie flüssiges MgBr₂-Ätherat mit ätherischer LiAlH₄-Lösung umsetzen: MgBr₂ + 2 LiAlH₄ = Mg(AlH₄)₂ + 2 LiBr. Eine ätherische Aufschlammung von MgH₂ reagiert im Überschuß mit ätherischer AlCl₃-Lösung ebenfalls unter Bildung von Mg(AlH₄)₂ gemäß 4 MgH₂ + 3 AlCl₃ = Mg(AlH₄)₂ + 3 MgCl₂. „Mg-Alanat“ reagiert mit H₂O analog dem LiAlH₄ unter Bildung von Wasserstoff und ist daher ein Reduktionsmittel. In glatter Reaktion wird Aceton zu Isopropylalkohol hydriert, Propargylaldehyd liefert Propargylalkohol; die C≡C-Bindung wird also nicht angegriffen. (Z. Naturforsch. 5b, 397/98 [1950]). — W. (1170)

Magnesiumborwasserstoff Mg(BH₄)₂ vervollständigt die Reihe der „Boranate“, die jetzt von folgenden Metallen bekannt sind: Li, Na, Be, Mg, Zn, Al, Ga, Ti, Zr, Hf, Th, U, Pu, Np. E. Wiberg und R. Bauer erhielten Mg-boratan, indem sie eine ätherische Lösung von Mg-diäthyl bei Raumtemperatur einige Stunden mit überschüssigem Diboran stehen ließen. Der quantitativ verlaufende Umsatz 3 MgR₂ + 4 (BH₃)₂ = 3 Mg(BH₄)₂ + 2 BR₃ erfolgt in 2 Stufen, von denen die erste 3 MgR₂ + (BH₃)₂ = 3 MgH₂ + 2 BR₃ schneller als die zweite 3 MgH₂ + 3 (BH₃)₂ = 3 Mg(BH₄)₂ verläuft; die letzte Stufe zeigt nur in Äther eine annehmbare Reaktionsgeschwindigkeit. Mg(BH₄)₂ fällt kristallin und weiß aus. (Z. Naturforsch. 5b, 397 [1950]). — W. (1171)

Die Synthese von Thiazolid-2,5-dionen gelang P. Aubert und E. B. Knott. Kalium-alkyl-xanthate (Alkoxy-dithioformate) werden verestert und ergeben Alkoxy-dithioameisensäure-Ester (I), die sich glatt mit Amino-essigsäurem Kalium kondensieren zu N-thio-carbalkoxy-glycinen

(II). Deren Cyclisierung mit Essigsäure-anhydrid ergab das erwartete 2-Alkoxy-thiazol-5-on. Wird jedoch der Ringschluß mit Phosphortribromid vorgenommen, entsteht stets, unabhängig vom Substituenten R Thiazolid-2,5-dion (III), das in langen farblosen Kristallen aus Wasser kristallisiert (Fp. 110°). Seine wäßrigen Lösungen zersetzen sich beim



langen Stehen oder Erhitzen unter Abscheidung von Polyglycin und einem Gas, das labilen Schwefel enthält.

Die Oxazolid-2,5-dione und ihre 3- und 4-substituierten Derivate sind wertvoll zur Polypeptid-Synthese. Sie polymerisieren unter Verlust von CO₂ oder kondensieren mit Aminosäuren oder ihren Estern. (Nature 166, 1039/40 [1950]). — J. (1164)

Die Lasiocarp-Säure gehört mit der Heliotrinsäure zu den veresterten Säuren der Pyrrolizidin-Alkaloide, die in der Familie der Boraginaceen (Heliotropium, Lindolia, Cynoglossum, Trachelanthus) gefunden werden. Die Struktur der Heliotrin-Säure aus dem in den Sonnenblumen enthaltenen Heliotrin wurde von Menschikoff aufgeklärt. Diese Säure, C₈H₁₃O₄, ergab bei der Oxydation 2-Methyl-4-methoxypentan-3-on. Daraus folgt die Struktur (I). Die Lasiocarp-Säure, die gegen Alkali instabil ist, besitzt ein O-Atom mehr, folglich die Formel C₈H₁₅O₅. Sie enthält eine Hydroxyl-Gruppe mehr als Heliotrin-Säure, deren Stellung durch Perjodat-Titration (Verbr. 1.01 Mol/Mol) als α-glycolisch gesichert wurde. Die Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid weist auf eine α-Oxysäure, ebenso die Abspaltung von CO beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Die Entscheidung über die Stellung der Methoxy-Gruppe gab die C-Methylbestimmung nach Kuhn-Roth. Es entstanden, ebenso wie bei der Heliotrin-Säure, 1,6 Mol Essigsäure aus einer endständigen Methyl- und einer geminalen Dimethyl-Gruppe. Daraus folgt für diese Säure die zu erwartende Struktur (II).