

über ein von F. J. Kohlmeyer²) beschriebenes Produkt nichts sagen können. Die Produkte fallen röntgenamorph an. Beim hohen Erhitzen treten die vorerwähnten Linien auf, die somit nicht von Verunreinigungen, sondern von einer Überstruktur herrühren sollten.

Eingegangen am 5. Januar 1952 [Z 15]

Über die Bildung eines Mercaptoles aus Dithioglykolid und Thioglykolsäure

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL, Hannover
Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule
Hannover

Das Studium von Verbindungen, die durch Wasserabspaltung aus Thioglykolsäure (I) entstehen können, ist neuerdings aus verschiedenen Gründen von Interesse geworden. Bei unseren Untersuchungen, die vor einigen Jahren zur Auffindung der Substanzklasse der Thiolactide führten³), wurden wir auf eine Verbindung aufmerksam, die sich in gealterten Thioglykolsäure-Präparaten des Handelsgelegentlich in Form von weißen Krusten ausschied und die sich durch bemerkenswerte Eigenschaften auszeichnete.

Die nähere Kennzeichnung der neuen Substanz ergab⁴), daß in ihr kein Thiolactid oder Polythiolactid, sondern eine Carbonsäure mit einem S-Gehalt von rund 40% (gef. 39,88%) und einem Fp. von 204° (Zers.) vorlag. Die Säure ist in kaltem Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, ebenso in Campher, Phenol und Naphthalin. Kochendes Wasser löst zu etwa 1%. Durch potentiometrische Titration ließ sich scharf ein Äquivalentgewicht von 119,4 ermitteln. Das Molekulargewicht war aber wegen der Schwerlöslichkeit nicht ohne weiteres bestimmbar.

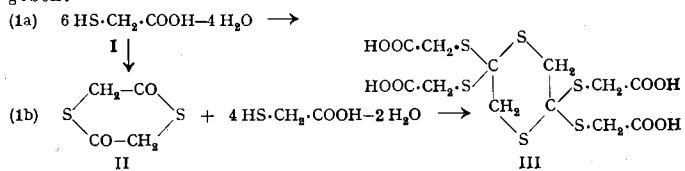
² F. J. Kohlmeyer, ebenda 261, 248 [1950].

³ A. Schöberl, F. Krumey, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 371 [1944].

⁴ Die Versuche wurden vor längerer Zeit von Herrn Dr. F. Krumey durchgeführt. Aus äußeren Gründen (u. a. Verlust von Vergleichspräparaten) kann erst jetzt über sie berichtet werden: vgl. A. Schöberl, F. Krumey 1.c. Anmerkung 7.

Zur weiteren Strukturermittlung wurde in üblicher Weise der Methylester hergestellt (Fp. 119,2°). An ihm fanden wir nach Rast ein Molekulargewicht von 513 und einen S-Gehalt von 35,69%.

Alle experimentellen Befunde (u. a. auch die Beständigkeit gegenüber hydrolysierenden Agentien) sprechen dafür, daß in der neuen Säure eine Tetracarbonsäure (III) vorliegt, die sich aus dem Dithioglykolid (II) (= 2,5-Dioxo-1,4-dithian) durch Konensation mit Thioglykolsäure bildet. Die Entstehung der Tetracarbonsäure läßt sich mithin durch folgende Formulierung wiedergeben:



Die Umsetzung beweist, daß die CO-Gruppen im Dithioglykolid wie in Ketonen gegenüber Mercaptanen reaktionsfähig sind. Die Isolierung der Tetracarbonsäure eröffnet neue Möglichkeiten zur Synthese bisher unbekannter 1,4-Dithian-Derivate und bringt einen neuen Gesichtspunkt für die weitere Untersuchung der Wasserabspaltung aus Sulphydryl-carbonsäuren. Solche Studien tragen speziell bei der heute viel benutzten Thioglykolsäure zur Aufklärung der Eigenschaften dieses reaktionsfähigen Thioles bei.

Versuche zur präparativen Darstellung der Tetracarbonsäure aus Thioglykolsäure direkt (Gleichung 1a) oder aus Dithioglykolid und Thioglykolsäure (Gleichung 1b), etwa unter dem katalytischen Einfluß von Säuren, sind im Gange. Über Einzelheiten dieser Untersuchungen wird später berichtet werden⁵.

Eingegangen am 7. Januar 1952 [Z 13]

⁵ Die Untersuchungen werden aus dem „Fonds der Chemie“ des Verbandes der chemischen Industrie unterstützt.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen

am 20. November 1951

H. SCHÜLER, Hechingen: Das Studium von Energievorgängen in organischen Molekülen mit Hilfe der Glimmenladungsröhre.

Bei Anregung organischer Moleküle in der positiven Säule einer Glimmenladung¹) wurden neben dem Leuchten der unzerstörten Untersuchungsmolekül auch neue Spektren beobachtet, die nicht in der Absorption gefunden werden. Diese Spektren entsprechen nicht Übergängen zwischen höher angeregten Zuständen der Molekül, sondern deuten auf die Existenz von Radikalen hin, die in der Entladung gebildet werden. Ein Hinweis, daß es sich um Radikale handelt, liegt in der Tatsache, daß das gleiche Spektrum bei verschiedenen Substanzen in Erscheinung tritt.

Bei Benzol und Benzol-Derivaten ist es bisher gelungen, vier solcher Radikal-Spektren aufzufinden. Das eine dieser Spektren, als „T-Spektrum“ bezeichnet, tritt außer bei 12 Benzol-Derivaten (inklusive Benzol)²) auch bei Thiophen und Selenophen, sowie bei Äthylen und Acetylen auf. Aus dem Erscheinen bei den beiden letzten Substanzen ist zu schließen, daß es sich um ein Radikal der Konfiguration C_2H handeln dürfte ($C_2H_2^*$ auch noch möglich).

Die anderen der erwähnten vier Radikal-Spektren wurden nur bei Substanzen, die einen Benzol-Ring enthalten, festgestellt, so daß es sich um aromatische Radikale handeln muß. Es liegen Hinweise dafür vor, daß hier Phenyl-, Benzyl- und ähnliche Radikale beobachtet werden („U- und V-Spektrum“³). Aus der Lage dieser beiden Spektren im Sichtbaren wäre dann zu entnehmen, daß ein unpaariges Elektron, das in Konjugation zu Doppelbindungen steht, imstande ist, die Anregung in das Gebiet kleiner Anregungsenergien zu verlagern.

Das vierte Spektrum („B-Spektrum“, bisher unveröffentlicht) tritt bei Diphenylmethan, Dibenzyl und Stilben auf und wird versuchsweise der Konfiguration $C_6H_5-\text{CH}_2$ zugeordnet. Hier sind nur paarige Elektronen vorhanden, so daß die Lage im Ultraviolettr bei 2960 Å, also bei höheren Energien, durchaus verständlich ist. Das Spektrum liegt sehr ähnlich dem des Anilins ($C_6H_5-\text{NH}_2$), dessen Lage bei 2937 Å ja auch durch die Wechselwirkung der 6 π-Elektronen des Benzol-Ringes mit dem einsamen Elektronenpaar des Substituenten gegeben ist.

¹ H. Schüler, H. Gollnow, A. Woeldike, Physikal. Z. 41, 381 [1940]; H. Schüler u. A. Woeldike, ebenda 42, 390 [1941]; H. Schüler, Chem. Technik 15, 99 [1942]; H. Schüler, Spectrochimica Acta 4, 85 [1950].

² H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforsch. 6a, 160 [1951].

Offensichtlich existieren höher angeregte Molekuzzustände, von denen aus die Molekül in ganz bestimmte Bruchstücke zerfallen kann, über die man auf Grund ihrer Spektren auf diese Weise Auskunft erhält. Danach wäre das Auftreten solcher Radikale gebunden an spezifische neue Eigenschaften angeregter Molekuzzustände.

Sch. [VB 332]

Gesellschaft Deutscher Chemiker Kolloquium des Chemischen Instituts der Universität Freiburg

am 7. Dezember 1951

F. KRÖHNKE, Säckingen: Synthesen mit Hilfe von Pyridinium-Salzen.

Ausgehend von der Aktivierung einer Methyl- oder Methylen-Gruppe durch den Pyridinium-Stickstoff und von dem Parallelismus zwischen gewissen Pyridinium-Salzen und 1,3-Diketonen werden die Reaktionen vor allem von Benzyl- und Phenacyl-pyridinium-Salzen besprochen und im Versuch vorgeführt; zunächst die Farbreaktionen und die „Säurespaltung“, auch in der durch L. C. King vorgeschlagenen Verbesserung. Für die Zwischenprodukte dieser Spaltung, die „Enolbetaine“, war Mesomerie angenommen worden gemäß:



Auf Grund einer gemeinsamen Untersuchung mit Dr. F. Bohlmann (Braunschweig) hat sich nun ergeben, daß das „Gewicht“, mit dem die Grenzformen dieser Mesomerie beteiligt sind, je nach der Konstitution sehr verschieden sein kann. So sind die Anhydrobasen aus Phenacyl-pyridiniumhalogeniden zumeist praktisch ausschließlich C-Betaine, die Diacylmethyl-pyridiniumbetaine dagegen reine Enolbetaine; die Desyl-pyridinium-Salze etwa zeigen die Maxima beider Formen. – Die Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin führt nicht zu Azomethinen, sondern sehr glatt unter Abspaltung von Pyridin zu Nitronen, die mit Säuren Aldehyde (und auch Ketone) geben. Praktisch wertvoll sind die so möglichen Synthesen von aromatischen Dialdehyden aus Xylolen, die von α-Ketoaldehyden aus Methyl-ketonen (über die Pyridinium-Salze) und die von α, β-ungesättigten Aldehyden (Kröhnke und Börner), vor allem den rein aliphatischen (Karrer). Die Reaktion der Nitrone mit Dialkyl-anilinen führt zu Benzoyl-tetraalkyl-diamino-diphenyl-methanen, die Leukobasen von Farbstoffen.

stoffen sind; die mit Alkalicyanid zu cyanierten Anilen, die in einer stabilen und einer labilen Form erhältlich sind, und mit Säuren glatt zu α -Ketocarbonsäuren gespalten werden resp. (mit starken Säuren, denen gegenüber die Anile als Basen fungieren können) zu Aroylglyoxalsäureamiden. Es werden die Möglichkeiten, zu „Pyridinium-äthanolen“ zu kommen, die „Hydraminspaltung II. Art“, die zu (subst.) Phenylacetaldehyden führt, schließlich neue Isatogen-Synthesen erläutert. Die nach mehreren Methoden erhältlichen Vinylpyridinium-Salze lassen sich, wie neuerdings erkannt wurde, zu Synthesen heranziehen, die kurz geschildert werden. Zum Schluß wird auf die Bedeutung der leichten Hydrierbarkeit der 1,2-Stellung in Pyridinium-usw.-Salzen eingegangen und auf die Folgerungen daraus auf die Art der Salzbildung solcher Kationen mit oxydierbaren Anionen.

K. [VB 336]

Chemische Institute der Humboldt-Universität

Berlin am 14. Dezember 1951

MARGOT GOEHRING, Heidelberg: Schwefelstickstoff-Verbindungen.

Es wurde über die Verbindungen berichtet, die sich von den Sauerstoffsäuren des Schwefels bzw. von den Oxyden dadurch ableiten, daß $-\text{OH}$ durch das isostere $-\text{NH}_2$ und $=\text{O}$ durch $=\text{NH}$ ersetzt ist. Die Abkömmlinge der Schwefelsäure gewinnt man, wenn man NH_3 mit O_2SCl_2 bzw. mit SO_3 umsetzt (vgl. z. B. Hantzsch, Ephraim, Baumgarten). O_2SCl_2 reagiert mit überschüssigem flüssigem NH_3 in dem Sinn, daß 5 O_2SCl_2 sich mit 20 NH_3 umsetzen zu NH_4Cl und 1 Mol Sulfamid neben 4 Molen des Ammoniumsalzes von polymerem Sulfimid. Bei der sauren Hydrolyse dieses Ammoniumsulfimids erhält man Sulfamid neben Sulfat; bei der alkalischen Hydrolyse entsteht $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_4\cdot\text{NH}_2$ und das Triammoniumsalz der Imidodisulfonsäure. Analog O_2SCl_2 reagiert SO_3 mit NH_3 . SO_3 löst sich, wie kryoskopische Bestimmungen zeigten, monomer in Nitromethan; solehe Lösungen geben mit NH_3 neben Amiden und Imiden der Schwefelsäure $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

Es lag nahe zu versuchen, die Amide und Imide der schwefeligen Säure analog zu gewinnen wie die entsprechenden Verbindungen mit S^{4+} . Daß dies prinzipiell möglich ist, hat Schenk gezeigt, der aus OSCl_2 und NH_3 flüchtiges, aber sich leicht polymerisierendes Thionylimin dargestellt hat. Bei der Umsetzung von OSCl_2 mit

flüssigem NH_3 entsteht rotes Ammoniumsalz des Sulfinimids, das sich in $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}\cdot\text{NH}_2$ umwandeln läßt. Aus diesem Imido-disulfinamid wurde beim Umsetzen mit flüssigem HCl neben NH_4Cl festes, gelbes SONH dargestellt, das sich sehr leicht zu braunen Produkten polymerisiert. Das gelbe Produkt läßt sich durch rasches Erwärmen in einem roten festen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Stoff umlagern, dessen Analyse und Molekulargewicht der Formel SONH ebenfalls entspricht. Für die gelben Kristalle wurde die Strukturformel $\text{O}=\text{S}=\text{NH}$ (vermutlich nicht monomer) vor allem durch das Absorptionsspektrum wahrscheinlich gemacht. Das rote SONH, von dem auch ein Silbersalz dargestellt wurde, liefert bei der Hydrolyse H_2NOH und S^{2+} , das qualitativ nachgewiesen und quantitativ dann bestimmt werden kann, wenn man bei Gegenwart von HSO_3^- , das sich mit S^{2+} zu $\text{S}_3\text{O}_4^{2-}$ verbindet, arbeitet. Diese Reaktionsweise ist die eines Oxims; chemisches Verhalten und UV-Absorptionsspektrum sprechen für die Formel $\begin{array}{c} \text{S}=\text{N}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ für die Verbindung. Bei dem Imid der schwefeligen Säure wurde also eine Isomerie gefunden, die der Isomerie zwischen Knallsäure und Cyansäure in der Kohlenstoffchemie entspricht.

MG. [VB 338]

Kolloquium des Max-Planck-Instituts in Mülheim/Ruhr

am 15. November 1951

R. CRIEGEE, Karlsruhe: Ozonspaltung von Oleinen und Acetylenen.

Olefine mit vier Substituenten an den doppelt gebundenen C-Atomen geben nur in seltenen Fällen monomere Ozonide (Beispiele: Dimethyl-butadien-sulfon und Dimethyl-cyclopenten). Meist sind Ketone und di-, tri- und polymere Ketonperoxyde die Reaktionsprodukte. Manche in der Literatur als Ozonide beschriebene Verbindungen haben andere Konstitution. Bei Ozonisierungen in Methanol oder Eisessig beteiligt sich das Lösungsmittel an der Reaktion. Es entstehen Verbindungen mit $-\text{OOH}$ und $-\text{OCH}_3$ (bzw. $-\text{OOH}$ und $-\text{OCOCH}_3$ -Gruppe am gleichen C-Atom). Die Ozonisierung von Acetylenen kann je nach den Bedingungen zu α -Diketonen oder zu Säuren führen.

Aus diesen Tatsachen wird eine neuartige Arbeitshypothese über den Verlauf der Ozonisierung abgeleitet. Die Ursache für die Spaltung der C-C-Bindung wird in einem Zwischenprodukt mit kationischem Sauerstoff gesehen.

C. [VB 328]

Arbeitstagung Deutscher Chemiker

17.–20. Oktober 1951 in Leipzig

Die Tagung, an der etwa 600 Chemiker, darunter auch Chemiker aus den Westzonen und Delegierte aus der UdSSR, Ungarn, Polen, Tschechoslowakei und Bulgarien, teilnahmen, wurde am 17. Oktober 1951 im Antifa-Haus eröffnet.

BERTSCH, Berlin: Aufgaben und Bedeutung der Chemie im Fünfjahresplan.

H. H. FRANCK, Berlin: Die Wandlung in den Grundlagen der anorganischen Verfahrenstechnik.

LINDSTRÖM, Wolfen: Die Regenerierung von Viscose-Spinnbädern.

Wegen des herrschenden Schwefelmangels war es von Wichtigkeit, das in den Spinnbädern enthaltene Natriumsulfat wieder auf H_2SO_4 aufzuarbeiten. Hierzu sind verschiedene Verfahren bekannt. Die Schwierigkeit liegt aber meist in der Reduktion des Natriumsulfats mit Kohlenstoff zu Natriumsulfid, die nur mit schlechter Ausbeute möglich ist. Durch eine neue Arbeitsweise gelang es, praktisch etwa 40% der verwendeten Schwefelsäure zurückzugewinnen.

LEHMANN, Berlin: Über die Darstellung von Selentrioxyl¹⁾.

W. KLEMM, Münster: Dichte von geschmolzenem Germanium und Tellur.

Die Elemente lassen sich durch eine Grenzlinie in zwei Gruppen teilen: Solche mit weiträumigen Nichtmetallstrukturen (Koordinationszahl 4 und kleiner) und solche mit enggepackten Metallstrukturen (Koordinationszahl 12 oder 8), wobei allerdings gewisse Verzerrungen auftreten können, die zu KZ 6 + 6 oder 8 + 4 führen²⁾. Bei den Nichtmetallstrukturen wird die niedrige KZ durch gerichtete Eindringungen erzwungen. Damit hängt zusammen, daß die Elemente, die eben an der Grenze stehen, bei Energie-

zufuhr, d. h. beim Erhitzen, in engere Strukturen übergehen. Dies findet beim (grauen) Zinn schon im festen Zustand statt, bei den übrigen Elementen (z. B. Ga und Bi) beim Schmelzen. Neuerdings wurde die Volumenabnahme beim Schmelzen für Si von v. Wartenberg gemessen, für Ge wurde sie, gemeinsam mit Spitzer, zu 6% bestimmt. Te zeigt insofern eine Besonderheit, als es sich zwar beim Schmelzen noch etwas ausdehnt, aber in der Schmelze, ähnlich wie Wasser, dicht oberhalb der Schmelztemperatur ein Minimum zeigt. Da sich Te gut unterkühlen läßt, ist das Minimum sehr deutlich zu erkennen.

A. SIMON und R. SCHRADER, Dresden: Einige Eigenschaften des Lichtbogen- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Hinblick auf seine Verwendung als Magnet-Ton-Träger (vorgetr. von R. Schrader).

Es wurde eine Apparatur beschrieben, die größere Mengen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Lichtbogenverfahren liefert. Die Teilchengröße dieses Oxyds wurde röntgenographisch bestimmt, desgleichen sein Ordnungszustand durch Vergleich des Intensitätsabfalles. Die Messung der Dichte des Oxyds nach der Vakuummethode führte zu einem Wert, wie er nach der Leerstellentheorie von Hägg und Kordes gefordert wird. Die chemische Reaktionsfähigkeit des großteiligen Oxydes mit geordnetem Gitter ist wesentlich geringer als bei Oxyden mit kleinerer Primärteilchengröße und Gitterstörungen. Die Reaktionsfähigkeit wurde im Tensiometer durch Reduktion der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu Fe_3O_4 mit CO gemessen. Gegenüber γ -Eisenoxyden, die über die Magnetitstufe gewonnen wurden, zeigt das Lichtbogenoxyd einen wesentlich höheren Curiepunkt. Auch der Umwandlungspunkt von γ - in α -Oxyd liegt beim Lichtbogenoxyd am höchsten. Alle chemischen und physikalischen Untersuchungen am Lichtbogenoxyd bestätigen den röntgenographischen Befund hoher Teilchengröße und eines gut durchkristallisierten Gitters. Dieses Lichtbogenoxyd als Tonträger verwendet, bestätigt die gefundenen Zusammenhänge zwischen Teilchengröße, Struktur und den magnetoakustischen Prüfwerten und liefernde erwartungsgemäß ein akustisch hochwertiges Magnetophonband.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 380 [1951].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 133 [1950].