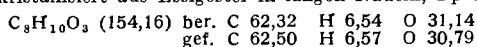


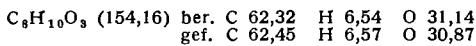
III kristallisiert aus Essigester in langen Nadeln, Fp 96°.



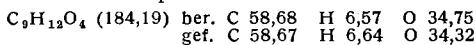
Mit Diazomethan wird der bei 103° schmelzende Methyläther erhalten. Er wird durch Permanganat zur 4-Methoxy-isophthal-säure oxydiert, womit die Konstitution von III einwandfrei sicher gestellt ist.

IV ist aus Benzol oder Chloroform umkristallisierbar; Blättchen vom Fp 101°⁴⁾.

⁴⁾ Nach Abschluß der Versuche wurde uns eine Arbeit von S. R. Finn u. J. W. G. Musty, J. appl. Chem. 2, 88 [1952], bekannt, derzu folge IV durch Enthalogenierung von p-Chlorphenol-dialkohol mittels Raney-Nickel erstmalig dargestellt wurde. Der Fp wird auch dort mit 101° angegeben.



Methyläther: Fp 93°, durch Methylierung mit Diazomethan. V fällt aus Essigester oder Methylacetat in Rhomboeder-ähnlichen Kristallen vom Fp 91° an.



Mit dieser Reindarstellung von Phenolalkoholen ist es nun möglich, den Kreis der für das Studium der Phenolharzchemie äußerst wichtigen Modellverbindungen auszuweiten.

Meinen Mitarbeiterinnen Frau L. Schroeter und Fr. I. Opel danke ich für geschickte Hilfe bei den Versuchen.

Eingeg. am 17. Juni 1952 [Z 34]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Hannover

am 12. Juni 1952

R. SCHWARZ, Aachen: Neuere Ergebnisse der Siliciumchemie.

Bei der thermischen Zersetzung langketiger gesättigter Siliciumchloride entsteht, wie schon länger bekannt, das Siliciummonochlorid (SiCl_x). Der Reaktionsmechanismus seiner Bildung wurde studiert. Es wurde gefunden, daß nach der Gleichung $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2 = 2 \text{ HCl} + \text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ zunächst ein neuartiges Chlorid als Zwischenglied auftritt, dem die Struktur eines Perchlorsiliciumdecalins zuteilt wird. Dieses geht bei weiterer Temperatursteigerung in höherkondensierte Ringe mit immer steigendem Molekulargewicht und absinkendem Chlor-Gehalt über. Bei 340° wird die Stufe des SiCl erreicht. Dieses ist bis 380° beständig und verliert dann unter Abgabe gesättigter Siliciumchloride mehr und mehr sein Chlor, so daß bei etwa 700° ein Chlor-freies Silicium zurückbleibt. Dieses ist röntgenamorph. Erst nach viertätigem Tempern bei 800° beginnt die Ordnung der Silicium-Atome, und es treten die Interferenzen des normalen Siliciums mit Diamantstruktur auf.

Im Anschluß an einen Bericht über Kieselsäure-ester und Esterähnliche Derivate mit mehrwertigen Phenolen wird über Stickstoff-haltige Silicium-Verbindungen berichtet. Aus Esterchloriden und Ammoniak entstehen Disilazane und cyclische Silazane. Bei der Umsetzung von Triphenoxy-siliciumchlorid mit Hexamethylendiamin entsteht ein Silazin, da die Gruppe Si—NH—C über ein leichtbewegliches Wasserstoffatom verfügt, das unter Abspaltung von Ammoniak reagiert. In ähnlicher Weise entsteht bei der Umsetzung von Adipinsäurechlorid mit Isopropoxy-siliciumamid nicht die erwartete Kette, sondern unter Ringschluß ein Triisopropoxycyclo-tetramethylen-diketosilazin.

Schließlich wird noch über die Mono- und Oligokieselsäuren berichtet, die bei der Hydrolyse der entsprechenden Methylester entstehen. Die Kondensation der Monosäure führt über die Di- und Tri-säure zur Tetra-säure, die eine gewisse Stabilität besitzt. Für sie wird in Analogie mit der Struktur einiger Ester Ringform angenommen. Denselben Schluß muß man auch aus dem Verlauf der Kondensation der aus Siliciumdisulfid entstehenden Kiesel-säure ziehen. Siliciumdisulfid liefert mit Methylalkohol zunächst den Orthoester, entsprechend mit Wasser die Orthosäure, die schnell in eine ringförmige Metakieselsäure übergeht, deren Existenz beim isothermen Abbau deutlich in Erscheinung tritt.

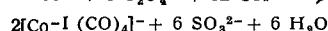
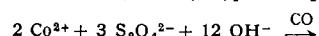
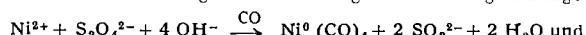
Sch. [VB 384]

GDCh-Ortsverband Köln

am 16. Mai 1952

W. HIEBER, München: Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Metallcarbonyle¹⁾.

Es wird über eine neue Kohlenoxyd-Reaktion von Nickel- und Kobaltsalzen bei Anwesenheit von Dithionit in ammoniakalischer Lösung berichtet²⁾, die unter normalen Bedingungen zum Carbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ führt, und zwar praktisch vollständig. Die Reaktionen verlaufen nach quantitativen Untersuchungen im Sinn folgender Bruttogleichungen:



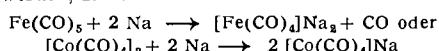
Die Reduktion des 2-wertigen Metallions zum Ni^0 bzw. Co^-I verläuft nachweislich direkt, und zwar über das durch Dithionit-Spaltung erzeugte Metallsulfoxylat-ammoniakat $[\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_x]$.

¹⁾ Desgl. nach einem Vortrag im Bayer-Werk Leverkusen am 15. Mai 1952.

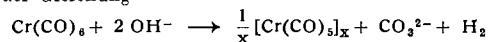
²⁾ Nach Arbeiten mit E. O. Fischer, Z. anorg. Chem. 1952 i. Ersch.

Durch schrittweise Substitution des NH_3 durch CO wird schließlich das reine Carbonyl gebildet, wobei eine erhebliche Verschiebung des Redoxpotentials – wie sonst oft bei Komplexbildung – herbeigeführt wird.

Weiterhin wird der Mechanismus der Basenreaktion des Eisen-pentacarbonyls dargelegt, sowie die Auffassung begründet, daß der Wasserstoff in den Metallearbonyl-hydriden in der äußeren Zone der O-Atome gebunden sein muß. Durch potentiometrische Titration der Carbonylhydride³⁾ in wäßriger Lösung ergibt sich nämlich, daß $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ eine starke, vollständig in Ionen dissoziierende Säure ist, während $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ eine schwache 2-basische Säure mit den Dissoziationskonstanten $K_1 = 3,6 \cdot 10^{-5}$ (\sim Essigsäure) und $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ ($\sim \text{H}_2\text{S}$ in 2. Stufe) darstellt. Ferner ermöglicht die Raumchemie der Carbonyl-hydride, deren Molvolumina kleiner sind als das des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – d. h. der Eintritt der H-Atome wirkt kontrahierend auf den Komplex $\text{Me}(\text{CO})_4$ – eine valenztheoretische Deutung und Aussagen über die Konstitution dieser Wasserstoff-Verbindungen, die durch ein Kalottenmodell des $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ veranschaulicht werden (F. Seel)⁴⁾. Messungen der Redoxpotentiale der Carbonylwasserstoffe⁵⁾, die metastabil gegenüber den betr. polymeren Carbonylen $[\text{Me}(\text{CO})_4]_n$ sind, gestatten den Vergleich mit andern Normalpotentialen. Danach erklärt sich, daß Carbonyle durch Alkalimetalle reduziert werden, z. B.



(H. Behrens⁶)). Schließlich zeigt die Untersuchung der Basenreaktion des Chromhexacarbonyls, daß kein flüchtiger Chromcarbonyl-wasserstoff existiert, sondern primär Reaktion im Sinne der Gleichung



eintritt. CO-ärmere Chromcarbonyle lassen sich aus dem alkalischen Reaktionsmedium mittels NH_3 oder Aminbasen abfangen⁶). H. [VB 381]

Chemisches Kolloquium der T.H. Braunschweig

am 19. Mai 1952

R. SUHRMANN und I. WIEDERSICH, Braunschweig: Dialyseversuche an H^+ -Ionen in wäßrigen Salzlösungen zur Aufklärung des Wanderungsmechanismus der H^+ -Ionen.

Es wurde gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen, genügend großer Porenradius der Membran, Ermittlung der Membran-constanten und damit des Verhältnisses Diffusionsweg zu Diffusionsquerschnitt durch eine Eichmessung, der Diffusionskoeffizient aus dem Dialysekoeffizienten berechnet werden kann.

Die Konzentration der zu dialysierenden H^+ -Ionen wurde durch EMK-Messung bestimmt, wodurch erreicht wurde, daß der Dialysevorgang laufend verfolgt werden konnte.

Die Fremdsalzkonzentration war durchweg so hoch gewählt, daß die elektrostatische Verkettung der H^+ -Ionen vernachlässigt werden konnte.

Der Diffusionskoeffizient des H^+ -Ions nimmt in Salzlösungen mit abnehmender Wasserkonzentration ab. Diese Abnahme ist bei stark hydratisierten Ionen größer als bei weniger stark hydratisierten. Bei den Alkalichloriden ist die Reihenfolge der Salze $\text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}$. In KCl -Lösungen hat der Diffusionskoeffizient die größten Werte. Bei geringen H_2O -Konzentrationen, wenn

³⁾ Nach Arbeiten mit W. Hübel, Z. Naturforsch., 7b, 322 [1952].

⁴⁾ W. Hieber u. F. Seel, Chem. Ber. 85, 647 [1952].

⁵⁾ H. Behrens, Z. Naturforsch., 7b, 321 [1952].

⁶⁾ Nach Arbeiten mit W. Abeck, Z. Naturforsch. 7b, 320 [1952].

fast alle H_2O -Molekülen in den Hydrathüllen festgelegt sind, nähert sich der Diffusionskoeffizient einem Grenzwert, der von den Kationen abhängig ist und der Wanderung der Protonen an den Hydrathüllen der Anionen entspricht. Das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Zähligkeit ist im Gegensatz zu den übrigen Kationen beim H^+ -Ion nicht konstant. Die gefundenen Effekte lassen sich aus der Vorstellung deuten, daß das H^+ -Ion auch in hoch konzentrierten Salzlösungen nicht dem Stokesschen Wanderungsmechanismus folgt, sondern einem Protonenverschiebungsvorgang über H_2O -Molekülen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ergibt sich, daß die Wanderung der Protonen weitgehend über Einzelmolekülen stattfindet und nicht über Wasserassoziate.

P. [VB 385]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 29. Mai 1952

F. KÖHNKE, Säckingen: *Tieffarbigkeit von Salzen infolge Redoxmesomerie der Ionen.*

Die kürzlich entdeckten „Tieffarbigen Eisen(II)-cyanide“ aus tertiären Basen und aus Cyclammoniumbasen („Organisches Berliner Blau“) lösen sich, soweit überhaupt, mit um so hellerer Farbe, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Die tiefe Farbe des Kristalls ist einer Redoxmesomerie zwischen dem oxydierbaren Anion und dem organischen Kation zuzuschreiben, das reduzierbar oder doch prinzipiell imstande ist, ein Elektron „anzusaugen“. Sie tritt um so stärker hervor, je mehr univalente Kationen-Reste in der Molekel vorhanden sind, je größer die Ladungsdichte des Kations und je schwächer basisch es ist. Halogen- und besonders Nitro-Gruppen im organischen Kation verstärken daher die Bathochromie, sie schwächen die Heteropolarität des Salzes. Aus dem gleichen Grunde sind Chinolinium- und Isochinolinium-salze bathochromer als vergleichbare Pyridiniumsalze. Allgemein vertieft Temperatur-Erhöhung die Farbe. Andererseits haben Amino-, Alkyl- und Alkoxy-Gruppen einen hypsochromen Effekt. Ganz die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten für die z. T. lange bekannten tieffarbigen Jodide, Rhodanide, Sulfite (mit neuen roten und violetten Vertretern) usw.; für sie haben Weitz und Meitner (1931) am Beispiel des Dibenzyl-dipyridiniums eine der obigen verwandte Auffassung entwickelt. Bei den Jodiden ist ein besonderer Deformationseffekt (Meisenheimer, Fajans) zusätzlich im Spiel, der, infolge Kompensation der Deformationen im Ionen-Gitter, Farbosigkeit der Kristalle von in Chloroform, Aceton usw. gelb löslichen Jodiden bewirken kann. Die für Pyridiniumsalze usw. abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten gelten auch für Tetrazolium-, Chinoxalinium-, Imidazolium-, überhaupt für alle ringförmigen, ungesättigten Ammonium-, ja allgemein Onium-Salze, wofür sich, in der Literatur verstreut, zahlreiche Beispiele anführen lassen. Sogar offene Ammonium-jodide, -eisen(II)-cyanide usw. können tieffarbig sein, falls nur das Kation prinzipiell ein Elektron aufnehmen kann (Beispiel: Das tiefgelbe p-Nitrophenacyl-phenyl-dimethyl-ammonium-jodid und dessen lavendelblaues Eisen(II)-cyanid). Hierher gehört offenbar auch das schwarzblaue Benzidin-eisen(III)-cyanid, -persulfat und chromat, nur daß hier das Anion Elektronenacceptor, das Kation-donor ist. – Es wird auf die besonderen Eigenschaften bathochromer Salze eingegangen, auf die diagnostischen Schlüsse, die sich aus ihrem Auftreten ziehen lassen und auf den Zusammenhang von Bathochromie und Pseudomorphose.

K. [VB 382]

Universität Rostock, Chemisches Kolloquium

am 9. Mai 1952

O TTO TH. SCHMIDT, Heidelberg: *Natürliche Gerbstoffe.*

Chebulagsäure unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung dadurch von Corilagin, daß sie außer 1 Mol Glucose, 1 Mol Gallussäure und 1 Mol Hexaoxy-diphensäure noch 1 Mol Chebulinsäure (= Spaltsäure $C_{14}H_{12}O_{11}$) enthält. Die bisherigen Ergebnisse bei der Aufklärung der beiden Ellagengerbstoffe¹⁾ legten die Vermutung nahe, daß beiden dieselbe Monogalloyl-hexaoxydiphenoyl-glucose zu Grunde liegt. Es ist nun gelungen, aus der Chebulagsäure durch Hydrolyse mit Wasser bei 60° in 8 Tagen oder bei 95° in $4\frac{1}{2}$ h zuerst die Chebulinsäure weitgehend allein abzuspalten und die so entstandene Des-chebuloyl-chebulagsäure auch präparativ zu isolieren. Sie ist in der Tat identisch mit Corilagin.

In der Chebulinsäure ist eines der drei Mole Gallussäure (die beiden anderen besetzen die 3- und 6-Stellung am Zucker^{2,3)}) glucosidisch gebunden. Dies ergibt sich aus der vorsichtigen, partiellen Hydrolyse der Tridekamethyl-chebulinsäure⁴⁾ mit Alkali.

¹⁾ O. Th. Schmidt, F. Blinn u. R. Lademann, Liebigs Ann. Chem. 576, 75 [1952].

²⁾ O. Th. Schmidt, S. Berg u. H. H. Baer, ebenda 571, 19 [1951].

³⁾ O. Th. Schmidt u. A. Schach, ebenda 571, 29 [1951].

⁴⁾ O. Th. Schmidt, M. Heintzel u. W. Mayer, Chem. Ber. 80, 510 [1947].

Es wird dabei 1 Mol Trimethyl-gallussäure abgespalten. Die restliche Verbindung, 1-Des-galloyl-methyo-chebulinsäure, gibt im Gegensatz zur Tridekamethyl-chebulinsäure eine positive Reaktion mit Anilin-phthalat, welche die freie 1-Stellung des Zuckers anzeigen. Der Chebulinsäure liegt also eine 1,3,6-Trigalloyl-glucose zu Grunde.

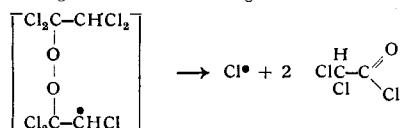
[VB 386]

Kolloquium der Chemischen Institute der Universität Halle/Saale

am 25. April 1952

A. RIECHE, Wolfen: *Induzierte Oxydation halogenierter ungesättigter Kohlenwasserstoffe.*

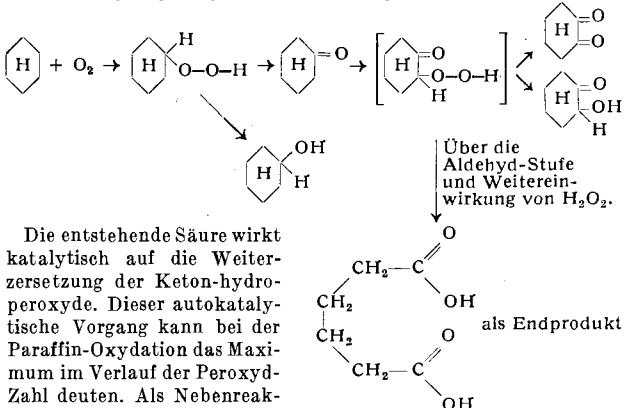
Dichlor-acetylchlorid läßt sich in Ausbeuten bis zu 90 % gewinnen, wenn Chlor und Sauerstoff im Molverhältnis 1: etwa 2,5 bei Belichtung auf Trichloräthylen einwirken. Zwischenprodukte ließen sich bisher bei dieser Reaktion nicht fassen. Vortr. vermutet aber dabei folgende Perverbindung:



Eine entsprechende Perverbindung mit Brom an der Stelle des Chlors konnten nämlich Bockmüller und Pfeiffer bei der Einwirkung von Brom und Sauerstoff auf Allylbromid isolieren. Die oben beschriebene Reaktion wird durch geringe Eisen-Verunreinigungen beeinträchtigt, da durch ihre Gegenwart Ausbeuteverluste durch Überoxydation eintreten. Ebenfalls nach dem Verfahren der induzierten Oxydation lassen sich aus dem asym. Dichloräthylen ($Cl_2C=CH_2$) das Chloracetyl-chlorid und aus dem Tetrachloräthylen das Trichlor-acetylchlorid gewinnen. Als Nebenreaktion kann eine Polymerisation auftreten, die sich aber gut durch Zugabe von Resorcin als Antioxydans unterdrücken läßt.

W. LANGENBECK, Halle/Saale: *Ketonhydroperoxyde als Zwischenstufen der Paraffin-Oxydation.*

Gemeinsam mit Dr. Pritzkow ließ sich experimentell nachweisen, daß die Kettenspaltung bei der Paraffin-Oxydation durch die Bildung von Ketonhydroperoxyden eingeleitet wird. Am Modell des Cyclohexans ließen sich alle Zwischenstufen, die zur Bildung der Ketonhydroperoxyde führen, aufzeigen:



Die entstehende Säure wirkt katalytisch auf die Weiterzersetzung der Keton-hydroperoxyde. Dieser autokatalytische Vorgang kann bei der Paraffin-Oxydation das Maximum im Verlauf der Peroxydzahl deuten. Als Nebenreaktion der Paraffin-Oxydation treten Ester auf, deren Bildung aus Keton und Persäure (Baeyer-Villigersche Reaktion) erklärt werden kann. Nach den bisherigen Ergebnissen verläuft die Paraffin-Oxydation über die folgenden Stufen: Paraffin-, Hydroperoxyd-, Keton-, Ketonhydroperoxyd-, -Säure und Aldehyd, -Persäure, -Ester und Säure.

In der Diskussion erwähnte u. a. Dr. Stauch, Rodleben, daß beim Zusatz von Tetralin zum Paraffin ein besserer Verlauf der Paraffin-Oxydation festgestellt werden kann, was obige Anschauungen stützt.

F. RUNGE, Halle/Saale: *Tetracarbonsäuren aus Dioxynaphthalinen.*

Sowohl 2,6-Dioxynaphthalin als auch 2,7-Dioxynaphthalin konnten nach Hydrierung und folgender Oxydation mit Salpetersäure und Vanadinpentoxid als Katalysator in eine einheitliche Tetracarbonsäure überführt werden. Die Verbindung erwies sich aus der Zahl der möglichen gebildeten Tetracarbonsäuren als das einheitlich entstandene Reaktionsprodukt. Es konnte mit Hilfe des Curtiuschen Abbaues in den entsprechenden Tetra-alkohol überführt werden.

