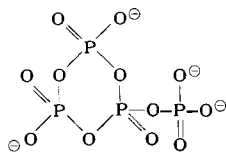


ergab sich als naheliegende Annahme, daß Anionen von der Art der Isometaphosphate, in denen 75% des Phosphors zum Trimetaphosphat-Ring miteinander verbunden sind,



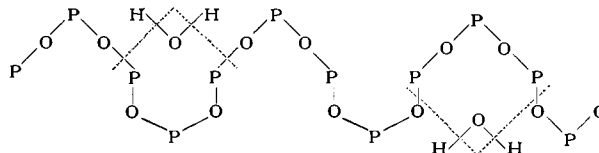
die Bauelemente dieser beiden Salze darstellen. Hiergegen spricht aber, erstens, daß die Lösungen von *Kurrolschem* und *Grahamschem* Salz neutral reagieren, was bei Vorliegen des Salzes einer Säure mit zwei sauren OH-Gruppen am gleichen P-Atom nicht möglich ist, weil zweite OH-Gruppen am gleichen Zentralatom nur schwach dissoziieren, die entsprechenden Salze also hydrolysieren und ihre Lösungen alkalisch reagieren müssen. Zweitens, daß diese Anionen niedermolekular sind. Auch ein Polymerisat dieser Isometaphosphat-Gruppen kann in *Kurrolschem* und *Grahamschem* Salz nicht vorliegen, weil solche Polymerisate nur unter Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors über 4 entstehen können. Solche Substanzen, für die *W. Teichert*⁵⁾ einen Konstitutionsvorschlag machte, wären in neutraler wäßriger Lösung im Gegensatz zum tatsächlichen Befund aber sicher nicht beständig.

Auch eine sekundäre Bildung des Trimetaphosphates aus bei der Hydrolyse primär gebildeten niedermolekularen Polyphosphaten kommt nicht in Frage, weil es uns trotz sehr zahlreicher Versuche unter den verschiedensten Bedingungen (p_H , Temperatur, Konzentration) nicht gelungen ist, aus kettenförmigen Phosphaten mit bis zu vier PO_3 -Gruppen im Anion Trimetaphosphat in wäßriger Lösung herzustellen.

Die Lösung des Problems brachten Versuche mit dem sicher aus unverzweigten Kettenmolekeln bestehenden *Maddrellschen* Salz. Auch diese in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Verbindung geht beim Kochen mit Wasser bis zu einer Ausbeute von etwa 40% in Trimetaphosphat über. Das gleiche geschieht mit Arsenato-phosphaten, in

⁵⁾ Acta. Chem. Scand. 2, 414 [1948].

denen drei oder mehr (PO_3) -Gruppen direkt miteinander verbunden sind. Daraus folgt, daß sich auch aus langen unverzweigten PO_4 -Tetraederketten im Ablauf der Hydrolysen ringförmige Anionen bilden können; nur müssen mindestens jeweils drei PO_4 -Tetraeder direkt miteinander verbunden sein. Nimmt man an, daß derartige Ketten nicht gerade, sondern gefaltet oder spiralig aufgewunden sind und mindestens drei PO_3 -Gruppen in den Falten



oder Spiralwindungen enthalten (im Formelschema sind nur die P-Atome und die sie verbindenden O-Atome angegeben), dann läßt sich verstehen, daß bei genügender Energiezufuhr und bestimmten Bedingungen des p_H auch Trimeta-Ringe bei der Hydrolyse der Kettenanionen entstehen. Ein Argument für die Richtigkeit dieser Annahme gibt vielleicht die ganz unerwartete Beobachtung, daß die Debye- und Drehaufnahmen von Einkristallen des *Maddrellschen* Salzes auf allergrößte Bauähnlichkeit zwischen dem *Maddrellschen* Salz $(NaPO_3)_x$ und dem Wollastonit $(CaSiO_3)_x$ hinweisen. Auf Grund von ausdrücklich als vorläufig bezeichneten Strukturuntersuchungen von *A. W. Barnik*⁶⁾ enthält der Wollastonit ringförmige $[Si_3O_9]^{6-}$ -Gruppen als Bauelement. Aber nicht ausgeschlossen ist es, daß nicht $[Si_3O_9]^{6-}$ -Ringe, sondern $(SiO_3)_x$ -Spiralen mit drei (SiO_3) -Gruppen pro Windung die Anionen im Wollastonit bilden.

In Bestätigung von Angaben von *B. Topley*⁷⁾ fanden auch wir, daß durch Säuren in Lösung gebrachtes *Maddrellsches* Salz nach sofortiger Neutralisation der Lösungen sich von Lösungen des *Kurrolschen* Salzes nur durch etwas geringere Viskosität unterscheiden, in allen anderen Eigenschaften aber den Lösungen von *Kurrolschem* und *Grahamschem* Salz gleichen.

Eingeg. am 19. Juni 1952 [A 445]

⁶⁾ Mitt. K.W.I. für Silikatforsch. No. 172 [1936].

⁷⁾ Quart. Rev. 3, 345 [1949].

Versamlungsberichte

Deutsche Vereinigung für Geschichte der Medizin, der Naturwissenschaften und der Technik

Trier, am 2. Sept. 1951

H. SCHIMANK, Hamburg-Fuhlsbüttel: Zur Geschichte der antiken Atomistik.

Spärlich nur fließen die Quellen, denen wir unsere Kenntnis der antiken Atomistik entnehmen, und von *Leukipp* wissen wir kaum mehr, als daß er in seinem mégas diákosmos, der Großen Weltordnung, die Grundlagen dieses naturphilosophischen Systems niedergelegt hat. Auf diese Schrift und damit auf *Leukipp* selbst gehen auch bereits Bezeichnungen wie: Atome, große Leere, Verflechtung, Wirbel und einige andere zurück.

Etwas reichhaltiger ist die Überlieferung, die an den Namen von *Demokrit*, dem Schüler des *Leukipp* anknüpft; doch sind wir außerstande, präzise zwischen seinen eigenen Leistungen und denen seines Lehrers zu unterscheiden. Rein vermutungsweise könnte man sagen, daß vielleicht auf *Leukipp* die vorwiegend naturphilosophischen Spekulationen zurückgehen, die dann von *Demokrit* nach der kulturphilosophischen Seite hin zu einer Lehre von der Kulturentstehung und in Richtung auf ethische Maximen weiterentwickelt worden sind.

Nicht der mindeste Zweifel besteht indessen über die erkenntnisgeschichtliche Eingliederung des atomistischen Systems in die vorsokratische Philosophie. Neben der Vier-Elementenlehre des

Empedokles und der Homöomerienhypothese des *Anaxagoras* stellt die Atomistik den dritten der großen, im fünften vorchristlichen Jahrhundert unternommenen Versuche dar, zwischen der eleatischen Lehre vom unveränderlichen Sein und der zu ihr im Gegensatz stehenden Anschauung des *Heraklit* vom unaufhörlichen Wandel des Geschehens, vom Flusse aller Dinge, denkerisch zu vermitteln.

Den Kern der atomistischen Hypothesenbildung bildet die Annahme letzter, physisch nicht mehr unterteilbarer Kleinstbestandteile der Welt, der massiven Atome. Sie sind in sich unveränderlich, unterscheiden sich voneinander nur durch Gestalt und Größe – und damit indirekt auch durch ihr Gewicht – und wirken nur durch Stoß aufeinander ein. Die Möglichkeit zu ihrer, ihnen uranfänglich zukommenden Bewegung bietet ihnen der leere Raum, das Nichts, das ebenso wesentlich ist wie das Ichts, die Stoffhaltigkeit der Atome. Erst durch diese Anerkennung von Grenzen physischer Teilbarkeit und von einem scheinbar Nichtseienden, dem völlig Leeren, wird die naturphilosophische Theorie des *Leukipp* und *Demokrit* zu einer echten Atomistik. Sie stellt sich damit in Gegensatz zu den Korpuskularhypothesen des *Anaxagoras* und *Empedokles*, die – um einem Sprachgebrauch des 17. Jahrhunderts zu folgen – von plenistischem Charakter sind. *Descartes*, *Hobbes* und *Leibniz* wandeln daher später in den Spuren eines *Anaxagoras* und *Empedokles*, während *Gassendi* und *Huygens* denen des *Leukipp* und *Demokrit* folgen.

Gewisse Abänderungen, die *Epikur* an der physikalischen Theorie der Atomistik vorgenommen hat, gereichen dieser nicht zum Vorteil. Sie erklären sich wohl daraus, daß *Epikur* an der Erklärung des Naturgeschehens als solchen nur wenig interessiert war. Ihm ging es um die Benutzbarkeit der atomistischen Lehren zur Bekämpfung des überlieferten Götterglaubens. Die Menschen von der Furcht vor Zorn und Strafe der Götter wie von der Hoffnung auf eine künftige Belohnung durch die Himmlischen frei zu machen und sie damit ganz auf ihre eigentliche Menschlichkeit zu stellen, war das Ziel seiner Bemühungen. Mit dieser seiner atheistischen, aber keineswegs amoralischen Tendenz ist er konsequent einen Weg zu Ende gegangen, der sich bei *Demokrit* höchstens angedeutet findet.

In solcher epikureischer Umprägung ist uns dann die antike Atomistik am ausführlichsten überliefert in dem Lehrgedicht „De natura rerum“ (Von der Natur der Dinge) des *Titus Lucretius Carus*, eines Zeitgenossen *Ciceros*. Um dieser Weltanschauung im Rom der ausgehenden Republik Anhänger zu gewinnen, hat *Lukrez* ihr den schimmernden Mantel seiner Dichtersprache umgelegt und hat uns auf diese Weise Einzelheiten erhalten, die wir in den spärlichen Resten der eigentlichen Fachliteratur vergeblich suchen.

Die bei *Epikur* wie bei *Lukrez* offen hervortretende antireligiöse Haltung mußte naturgemäß bei den Lehrern der christlichen Religion auf scharfsten Widerstand stoßen. Gerade dadurch aber ist paradoxerweise bewirkt worden, daß in einer die Jahrtausende überbrückenden Überlieferung atomistische Gedankengänge lebendig blieben und daß an sie sowohl im Zeitalter der Scholastik wie vor allem im 17. Jahrhundert – und diesmal erfolgreich – wieder angeknüpft werden konnte.

Sch. [VB 326]

500. Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft

am 17. Mai 1952

J. P. WIBAUT, Amsterdam: Ozonolyse von aromatischen und heterocyclischen Verbindungen in Zusammenhang mit der Feinstruktur der Ringsysteme.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ozon und Benzol kann durch die Formel einer bimolekularen Reaktion dargestellt werden:

$$\frac{d[C_6H_6]}{dt} = k_1[O_3][C_6H_6]$$

$k_1 = 0.72 \times 10^{-4}$ millimol⁻¹ liter min.⁻¹ bei -28° in Chloroform.

Methyl-Homologe des Benzols reagieren schneller als Benzol-Halogenbenzole dagegen langsamer. Die Reaktion zwischen Ozon und Benzol zeigt eine weitgehende Analogie mit elektrophilen Substitutionsreaktionen. Die Annahme eines elektrophilen Mechanismus ist in Einklang mit dem Befunde, daß die Ozonisierungsreaktion katalytisch beschleunigt werden kann durch $AlCl_3$, $FeCl_3$ oder BF_3 .

Bei der Ozonisierung des 2,3-Dimethylnaphthalins wird hauptsächlich der methylierte Sechsering angegriffen. Es entsteht ein Diozonid, das bei der Hydrolyse zerfällt in Phthalialdehyd (etwa 50 %), Diacetyl (etwa 10 %) und Essigsäure (etwa 70 %). Außerdem entstehen in geringer Menge Dimethyl-phthalaldehyd, Glyoxal und Methylglyoxal. Im Sinne der klassischen Strukturtheorie würden diese Resultate besagen, daß Dimethyl-naphthalin hauptsächlich nach der *Erlenmeyer-Graebe*-Struktur reagiert und daß die *Erdmann*-Strukturen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Bei der Ozonolyse von 5,6-Dimethyl-indan entstehen Dimethylglyoxal und Methylglyoxal im molekularen Verhältnis von etwa 6:1; dieses Resultat ist nicht in Einklang mit der Theorie von *Mills-Nixon*.

Bei der Ozonolyse der Pyrrol-Homologen findet man neben Abbauprodukten, welche aus der Imin-Struktur gebildet sind, auch Abbauprodukte, welche einer anderen Struktur entsprechen; die experimentellen Ergebnisse deuten hin auf das Auftreten von polaren Strukturen.

Bei der Ozonolyse von α -Methyl-furanen oder von α, α' -Dimethylfuran erhielten wir Glyoxal und Methylglyoxal. Auch für diese Furan-Derivate kommen daher mesomere (polare) Strukturen in Betracht.

E. THILO, Berlin: Die Konstitution der hochkondensierten Anionen des Kurrolschen und Grahamschen Salzes¹⁾.

[VB 399]

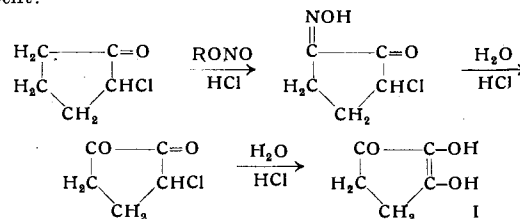
¹⁾ S. diese Ztschr. 64, 510 [1952].

GDCh-Ortsverband Bonn

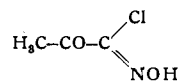
am 8. Juli 1952

G. HESSE, Freiburg i. Br. (mit G. Krehbiel): Synthesen auf dem Gebiet der Reduktone.

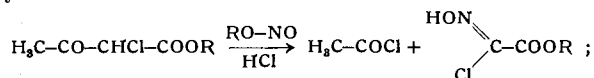
Als Reduktone werden solche α -Oxyaldehyde und α -Ketole bezeichnet, die in der Endiol-Form beständig sind und daher auch schon ohne Alkalizusatz kräftig reduzieren. Für Reduktinsäure I wird eine neue Synthese angegeben; sie geht vom Cyclopentanone aus, das chloriert und mit Alkylnitriten nitrosiert wird. Die Chlor-isonitroso-Verbindung läßt sich sehr leicht zum gechlorten Diketon spalten und dieses wird sauer zur Reduktinsäure verseift:



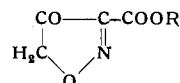
Aus Cyclohexanon wird analog das Dihydropyrogallol als ringhomologe Reduktinsäure erhalten, identisch mit dem von *Pecherer* und Mitarb.¹⁾ durch katalytische Hydrierung aus Pyrogallol erhaltenen Präparat. Die Versuche, auf analogem Wege Triosereduktion zu synthetisieren, sind bisher fehlgeschlagen. Chloracetone gibt das Hydroxamsäurechlorid der Brenztraubensäure



α -Chloracetessigester spaltet in Acetylchlorid und Oxalesterhydroxamsäurechlorid



γ -Chloracetessigester wird zwar in der α -Stellung nitrosiert, aber die Verbindung stabilisiert sich zum beständigen Isoxazolon-derivat



Bei alkalischer Nitrosierung gibt derselbe Ester unter Säurespaltung Chloressigsäure und das Oxim der Glyoxylsäure.

H. [VB 396]

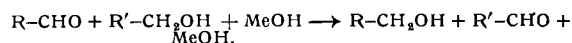
GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 9. Mai 1952

E. PFEIL, Marburg: Metallhaltige Komplexe als Zwischenstufen organischer Reaktionen.

1) Die Spaltung des Chloralhydrates in HCCl_3 + Formate ist eine Reaktion 1. Ordnung; die Umsetzungsgeschwindigkeit ist abhängig von dem Kation der Lauge.

2) *Cannizzarose* Reaktion: formal eine Reaktion 3. Ordnung, stark abhängig vom Laugenkation $\text{TIOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{LiOH} > \text{KOH}, \text{NaOH} > (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. Ähnlich die *Claisen-Tischtschenkosc* Reaktion, die *Meerweinsche* Reaktion und die *Zagoumennysche* Reaktion:



3) Kondensation des Formaldehyds zu Zuckern.

TIOH bester Katalysator, dann $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und in weitem Abstand NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und LiOH .

4) Benzilsäure-Umlagerung. Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeiten: $\text{TIOH} > \text{Sr}(\text{OH})_2 > \text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{CsOH} > \text{RbOH}$.

Da die Geschwindigkeit der genannten Reaktionen vom Laugenkation abhängig ist, und durch den Zusatz von Neutralsalzen und schlecht dissoziierenden Lösungsmitteln stark erhöht wird, müssen die Basen als nicht dissoziierte Molekeln wirken. Diese treten mit den Substraten zu komplexen Verbindungen

¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 70, 2587 [1948].