

Nordwestdeutsche Chemie-Dozenten-Tagung

Braunschweig, 26.—28. September 1952

Die Tagung wurde durch den Präsidenten der *Gesellschaft Deutscher Chemiker*, Prof. Dr. W. Klemm, Münster, im Chemiehörsaal der Technischen Hochschule Braunschweig eröffnet. Sodann begrüßten der Rektor der TH. Braunschweig, der Oberbürgermeister der Stadt und Prof. Dr. H. Kroepelin, Braunschweig, die etwa 200 Tagungsteilnehmer. — Am 26. September fand im Rahmen der Dozententagung aus Anlaß des 100. Geburtstages von J. H. van't Hoff eine Gedenkfeier statt, zu der die *Deutsche Bunsengesellschaft* und die *Gesellschaft Deutscher Chemiker* eingeladen hatten. Die Festansprache hielt Prof. Dr. J. D'Ans, Berlin-Charlottenburg (erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift).

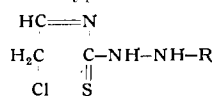
am 26. September 1952

W. THEILACKER, Hannover: *Zum Verlauf der Claisen-Kondensation.*

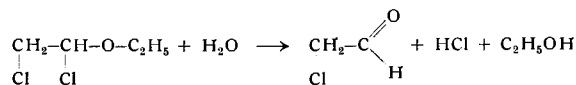
An der Kondensation von Benzoesäure-methylester und Acetophenon mit Natriummethylat zu Dibenzoylmethan wurde festgestellt, daß unter vergleichbaren und reproduzierbaren Bedingungen bei Anwendung substituierter Benzoesäure-methylester die Ausbeute an Dibenzoylmethan eine lineare Abhängigkeit von der Dissoziationskonstante der substituierten Benzoesäure zeigt. Da es nicht möglich war, während der ganzen Versuchsdauer im homogenen Medium zu arbeiten, spielen noch Löslichkeitsbeziehungen herein. Die auf Grund einer Gleichgewichtsreaktion durch die Rückwärtsspaltung der monosubstituierten Dibenzoylmethane, die auf zwei verschiedenen Wegen möglich ist, zu erwartenden disubstituierten Dibenzoylmethane konnten nur in zwei Fällen in geringen Mengen aufgefunden werden. Zusammenhänge mit der Theorie der Claisen-Kondensation werden besprochen.

W. LÄSSIG, Greifswald: *Mechanismus der Thiazol-Synthese mit α , β -Dichloräthyläther.*

Entgegen den bisherigen Annahmen dürfte der Reaktionsmechanismus der Hantzschschen Thiazol-Synthese, d. h. der Kondensation von α -Halogen-Ketoverbindungen mit Thioamiden, stark vom p_H abhängig sein. Bisher wurde angenommen, daß diese Reaktion in jedem Fall mit der Knüpfung der C—S-Bindung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff beginnt. Es konnte an Hand von bei der Kondensation des Dichloräthers mit Thiosemicarbaziden isolierten Zwischenprodukten gezeigt werden, daß im sauren Medium die Reaktion mit einer Wasserabspaltung aus der NH_2 - und CO-Gruppe einsetzt und infolge der Beständigkeit dieser ringoffenen Produkte vom Typ



im sauren Medium an dieser Stelle stehenbleibt. Erst in Acetatepufferter Lösung tritt der Ringschluß zum Thiazol-Derivat ein, da nunmehr der bei der Kondensation mit dem Dichloräther stets eingeschleppte und durch dessen Hydrolyse nach



freiwerdende Chlorwasserstoff beseitigt wird; wozu man zweckmäßig die vorher ausgefallenen Hydrochloride der Zwischenprodukte isoliert. Es gelang, nach dieser Methode u. a. das Thiazolyl-2-hydrazin darzustellen.

F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg: *Zur Kenntnis der Cyanhydrin-Synthese.*

Die Grenzen der Anwendbarkeit der an sich bekannten Cyanhydrin-Synthese werden untersucht einerseits an heterocyclischen Aldehyden und andererseits an substituierten Zimtaldehyden. Bei den heterocyclischen Aldehyden werden Furfural oder Chinolin-2-aldehyd untersucht. In beiden Fällen konnten sowohl durch gewöhnliche als auch durch acetylierende Cyanhydrin-Synthese die entsprechenden Cyanhydrine gewonnen und durch Überführung in Derivate charakterisiert werden. Die freie Säure ebenso wie die nicht acylierten Cyanhydrine sind außerordentlich unbeständig. Bei Verwendung von optisch aktiven Acylierungsmitteln ist auf diesem Wege eine asymmetrische Synthese möglich. Bei den Zimtaldehyd-Derivaten werden vor allem m- und p-Nitrozimtaldehyd untersucht. Beim m-Nitrozimtaldehyd gelingt die Synthese noch, wenn auch mit mäßigen Ausbeuten, während bei der p-Verbindung durch Konjugation die Ausbildung

des positivierten Carbonyl-Kohlenstoffatoms verhindert und somit die Reaktion praktisch unterbunden wird. Analoge Effekte zeigen sich bei den Cyanhydrin-Gleichgewichten substituierten Acetophenon.

W. SCHLENK jr., Ludwigshafen/Rh.: *Trennung von optischen Antipoden auf dem Weg über Harnstoff-Einschlußverbindungen.*

Es wurde gefunden, daß es möglich ist, racemische Gemische von Substanzen, die zur Bildung von Harnstoff-Addukten befähigt sind, durch selektive Addition an Harnstoff in die Antipoden zu spalten. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, durch Komplexbildung ohne Zuhilfenahme asymmetrischer Molekeln optische Aktivität zu erzeugen. Der Vorgang läßt sich folgendermaßen erklären.

Das Grundgitter der Harnstoffaddukte (D_6) kann in zwei spiegelbildlichen Formen auftreten: Die Harnstoff-Molekeln, welche, in den Kanten hexagonaler, wabenartig angeordneter Prismen liegend, die Molekeln der addierten Verbindungen umschließen, können entweder im Sinn einer rechtsgängigen, oder im Sinn der spiegelbildlichen linksgängigen Schraube angeordnet sein. Durch geeignete Versuchsführung kann man erreichen, daß sich bei der Kristallisation der Addukte im Einzelfall die Harnstoff-Molekeln, dem ersten spontan gebildeten Kristallkeim oder einem zugesetzten Impfkristall folgend, überwiegend oder ausschließlich im Sinn der einen Schraubungsrichtung, z. B. der Rechtsschraube, anordnen. Bietet sich einem Racemat, z. B. D,L-2-Chloroctan, das Harnstoff-Rechtsgitter zur Einlagerung dar, so können zwei Addukte entstehen:

Harnstoff-Rechtsgitter + L-Chloroctan und
Harnstoff-Rechtsgitter + D-Chloroctan.

Die beiden Addukte unterscheiden sich voneinander etwas in der Löslichkeit, da sie nicht spiegelbildlich gleich sind. Bei partieller Kristallisation überwiegt daher das schwerer lösliche der beiden Addukte, somit wird bei der Zerlegung des abgetrennten Kristallisates 2-Chloroctan erhalten, welches den einen Antipoden im Überschuß enthält. Der andere Antipode ist in der Mutterlauge angereichert.

Es konnten auf diesem Weg bereits eine ganze Reihe verschiedenartiger Substanzen in Antipoden gespalten werden. Da es möglich ist, durch Impfung konstant ein und dasselbe Einschlußgitter zu erzeugen, können aus einer Reihe A, B, C, D, ... von verschiedenartigen Racematen jeweils die konfigurativ miteinander zusammengehörenden Antipoden abgetrennt und ihrem Drehungssinn nach festgelegt werden.

Aussprache:

Inhoffen, Braunschweig: Kann man Einschlußverbindungen der Carotinoide, etwa von der Molekelgestalt des Vitamins A, erhalten? Vortr.: Zur Einlagerung in die Kanäle des Harnstoffadduktgitters sind die Molekeln derartiger Verbindungen zu sperrig. Vortr., auf weitere Fragen nach der Trennbarkeit einzelner Verbindungsklassen antwortend: Zerlegung von Alkanen mit einer Nitrogruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom wurde bisher nicht versucht. Trennung von Racematen optisch aktiver Paraffine ist grundsätzlich möglich. Das neue Verfahren ist auch bei solchen Substanzen anwendbar, die, für sich allein, als „echte Racemate“ kristallisieren. Schöpf, Darmstadt: Könnte man, um eine bestimmte Schraubenform zu gewinnen, Hilfssubstanzen anwenden? Vortr.: Ja. Man kann mittels optisch aktiver Hilfssubstanzen Kristalle mit festgelegter Schraubungsachse erzeugen.

H. KREBS, Bonn: *Zur Allotropie der Elemente Phosphor, Arsen und Antimon.*

Die Allotropie der Elemente Arsen und Antimon steht in naher Verwandtschaft zu der des Phosphors¹⁾. Der wesentliche Unterschied ist der, daß mit wachsendem Atomvolumen die Bindungen zwischen den Atomen immer schwächer werden, die Phasenumwandlungen also leichter eintreten.

Gelbes Arsen, aus As_4 -Molekeln bestehend, zerfällt schon bei 20° C. Die Sb_4 -Molekel ist nur gasförmig bekannt. Alle anderen Phasen bestehen aus ungeordneten amorphen oder geordneten kristallinen Netzwerken. Dem amorphen roten Phosphor entspricht das amorphe schwarze Arsen (β - und γ -As), das bis 270° C stabil ist, während das amorphe reine Antimon schon bei -5° C beginnt, sich in die kristalline Phase umzuwandeln. Den Mischpolymerisaten des Phosphors entsprechen das rotbraune und das braune Arsen, das gelbe Antimon, das als zweite Komponente Wasserstoff enthält, das schwarze Antimon, das durch Reduktion von Sb-Salzlösungen erhalten wird, und das sog. explosive Antimon. Letzteres ist ein Mischpolymerisat aus Sb und etwas

¹⁾ H. Krebs, Z. anorg. Chem. 266, 175 [1951].

Halogene Cl, Br oder J. Eine Neubestimmung der Atomverteilung im explosiven Antimon ergab in Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen, daß jedes beliebig herausgegriffene Sb-Atom von drei anderen umgeben ist.

Zur Berechnung der Atomverteilung aus der gestreuten Röntgenintensität wurde in Zusammenarbeit mit R. Thees ein photo-mechanisches Rechengesetz entwickelt, dessen Aufbauprinzip von W. Meyer-Eppeler²⁾ angegeben worden ist. Das Verfahren gestattet, die Berechnung in ein bis zwei Tagen.

H. D. BECKEY und W. E. GROTH, Bonn: Eine neue Methode zur Anreicherung von Isotopen im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung³⁾.

E. WICKE und M. EIGEN, Göttingen: Über den Einfluß des Raumbedarfs von Ionen in wäßriger Lösung auf ihre Verteilung im elektrischen Feld und ihre Aktivitätskoeffizienten (vorgetr. von E. Wicke).

Es werden Verteilungsfunktionen abgeleitet, die den Einfluß des endlichen, im wesentlichen durch die Hydratation bedingten Volumens der Ionen berücksichtigen. Dabei erweist es sich als zweckmäßig, das tatsächliche Verhalten der Ionen in wäßriger Lösung zwischen zwei idealisierte Grenzfälle einzugabeln:

- Kationen und Anionen als gleichgroße, starre Partikeln,
- verschiedener Raumbedarf beider Ionensorten und Durchdringbarkeit der Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen.

Es ergibt sich erwartungsgemäß eine räumliche Auflockerung der Ladungsverteilung im elektrischen Feld gegenüber der Rechnung mit der einfachen Boltzmann-Verteilung. Bei stark hydratisierten Ionen (Grenzfall b) läßt sich hiermit der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten mit steigender Konzentration über die 2. Näherung von Debye und Hückel hinaus den experimentellen Werten gut anpassen. Auf weitere Anwendungen der neuen Verteilungsfunktion wird hingewiesen.

H. JUNGHANSS, Leipzig: Dichtemessungen an Bromsilber-Einkristallen.

Die Dichtemessungen an Silberbromid-Einkristallen hatten das Ziel, eine von Röntgenstrahluntersuchungen bzw. Leitfähigkeitsmessungen unabhängige direkte Aussage über die Änderung der Gitterkonstante des Silberbromids bei Belichtung sowie über das Vorliegen bestimmter Gitterfehlordnungen in diesem Salz zu machen. Zu diesem Zweck wurden je zwei massengleiche Einkristalle zu einem Paar vereinigt und ihre Auftriebsdifferenzen bestimmt. Die Meßgenauigkeit der Versuchsanordnung betrug $5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³. Anschließend wurde der eine der beiden Kristalle unter Variation von Wellenlänge, Intensität und Bestrahlungsdauer belichtet. Trotz starker Photolyse des mit 0,01 % Silbersulfid sensibilisierten Silberbromids konnte keine Dichteänderung gemessen werden.

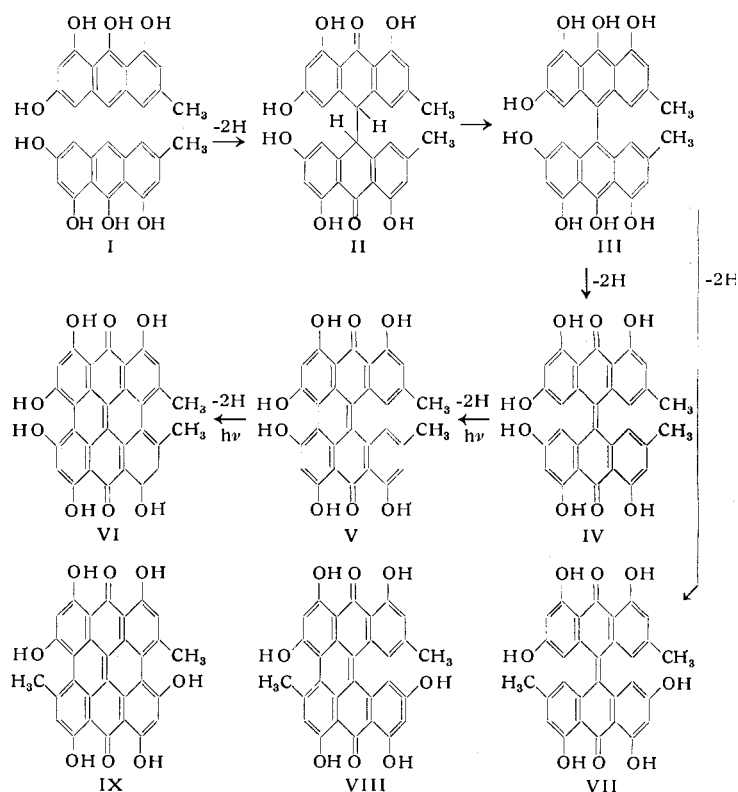
Weiterhin wurden Einkristalle aus reinstem Silberbromid mit solchen kombiniert, die in der Größenordnung von 10^{-4} mit wechselnden Mengen Cadmiumbromid sensibilisiert waren. Über die Art des Einbaus des Cadmiumbromids in das Wirtsgitter sind rein formal drei Vorstellungen möglich: Ersatz einer Silberbromid-Molekel durch eine Cadmiumbromid-Molekel, Kationenlückenbildung (d. h. Schottkysche Fehlordnung), Kristallisation im eigenen Gitter unter Ausscheidung. Der Vergleich der für diese Möglichkeiten errechneten Dichteänderungen mit den Meßwerten ergab einen direkten Beweis für das Vorliegen Schottkyscher Fehlordnung im Silberbromid.

H. BROCKMANN, Göttingen: Über Vorstufen des Hypericins in der Pflanze⁴⁾.

Bei Pferden, Kühen, Schafen und Ziegen mit weißem Fell treten nach Verfütterung von *Hypericum*-Arten (Hartheu) oder von frischen Buchweizenpflanzen (*Fagopyrum esculentum*) Lichtschäden auf, die schon lange bekannt sind und als Hartheukrankheit (Hyperieismus) bzw. Fagopyrismus bezeichnet werden. Diese Schäden (Hautentzündung, Schwellung der Gliedmaßen, u. U. Tod der Tiere) werden durch rote, rot fluoreszierende, als Lichtsensibilisatoren wirkende Farbstoffe hervorgerufen, die vom Vortr. und seinen Mitarbeitern in kristallisierter Form (Hypericin aus *Hypericum perforatum*, Fagopyrin aus Buchweizenblüten) isoliert worden sind. Für Hypericin wurde die Konstitution VI bewiesen.

Naturfarbstoffe mit einem Kohlenstoffgerüst aus acht kondensierten Sechsringen waren bisher nicht bekannt. Nach einer be-

reits früher geäußerten Hypothese des Vortr. wird das Hypericin in der Pflanze auf dem durch Formel I—VI skizzierten Weg gebildet. Dafür werden nunmehr Beweise beigebracht. Kernstück der angenommenen Synthese ist die oxydative Verknüpfung von zwei Molekeln Emodin-anthranol I (einer Verbindung, die in verschiedenen Pflanzen nachgewiesen ist), zum Dihydro-dianthron-derivat II. Aus diesem kann sich über die Enolform III leicht das Dianthronderivat IV und daraus durch Photodehydrierung über das Helianthronderivat V das Hypericin VI bilden. IV und V wurden gemeinsam mit A. Sanne aus *Hypericum elegans* isoliert und durch Belichtung in Hypericin übergeführt. Auch das als Ausgangsmaterial angenommene Emodin-anthranol konnte in *Hypericum*-Arten nachgewiesen werden. Zwischenprodukt II, das noch nicht aus *Hypericum*-Arten isoliert wurde, ist identisch mit dem von Oxford und Raistrick aus *Penicillium clavariaeformis* isolierten Penicilliopsin. In Gemeinschaft mit R. Neeff und H. Eggers wurde Penicilliopsin durch Dehydrierung in Isohypericin IX umgewandelt. Dieses Isomere des Hypericins sollte nach der vorgetragenen Hypothese auch in der *Hypericum*-pflanze aus III über VII und VIII entstehen. Gemeinsam mit A. Sanne gelang es, Isohypericin kristallisiert aus *Hypericum hirsutum* zu isolieren. Durch diese Befunde kann die Hypothese über die Bildung des Hypericins in der Pflanze als bewiesen gelten.



Aussprache:

Inhoffen, Braunschweig: Ist Hypericin wasserlöslich? Vortr.: nein. Theilacker, Hannover: Ist etwas über cis-trans-Isomerie bekannt? Vortr.: Noch nichts Endgültiges, es handelt sich stets um Racemate.

K.-D. GUNDERMANN, Münster: Über eine neue Synthese des Cystins.

Ausgangsmaterial ist das aus Acrylnitril leicht und mit guter Ausbeute darstellbare α -Chlor-acrylnitril⁵⁾. Dieses addiert in Gegenwart von Natrium-methylat Benzylmercaptan. Das Addukt, α -Chlor- β -benzylmercapto-propionitril, konnte auf zwei Wegen in S-Benzyl-D,L-cystein überführt werden: a) durch Umsatz mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur oder besser bei 60° und anschließende Verseifung des rohen α -Amino- β -benzylmercapto-propionitrils; b) durch Umsatz mit Kalium-phthalimid zum rein dargestellten α -Phthalimido- β -benzylmercapto-propionitril, das ebenfalls durch Verseifung in S-Benzyl-D,L-cystein übergeht. Aus letzterem erhält man durch Entbenzylierung nach du Vigneaud⁶⁾ mit Natrium in flüssigem Ammoniak und Oxydation D,L-Cystin. Die Ausbeuten bei den Stufen der Synthese a) sind bisher 40—70 %, dürften sich jedoch z.Tl. noch erheblich steigern lassen. Eine weitere mögliche Vereinfachung der Synthese liegt

²⁾ Z. Instrumentenkunde 63, 341 [1943].

³⁾ Siehe Z. Naturforsch. 7a, 474 [1952].

⁴⁾ S. a. diese Ztschr. 54, 223 [1941]; 55, 265 [1942]; 60, 77 [1948]; 61, 328, 336 [1949].

⁵⁾ Brintzinger u. Mitarb., diese Ztschr. 60, 311 [1948].

⁶⁾ du Vigneaud u. Wood, J. biol. Chemistry 130, 109 [1939].

in der bisher qualitativ beobachteten Verseifung des α -Amino- β -benzylmercapto-propionitrils mittels konzentrierter Bromwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Abspaltung des S-Benzyl-Restes zum D,L-Cystein analog zur entsprechenden Stufe der Penicillaminsynthese von Süss⁷⁾.

Der Ersatz des Chlor-Atoms durch die Amino-Gruppe verläuft bei der angegebenen Reaktion a) nur durch Ammoniak ohne Lösungsmittel befriedigend, weil sonst leicht Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung eines β -substituierten Acrylnitrils eintritt, welches sich zu harzartigen Produkten polymerisiert.

K. GEIERSBERGER, Kiel: Aluminium-Chalkogenide.

Die Darstellungsmethoden der Al-Chalkogenide werden besprochen. Eine einfache Anordnung erlaubt es, Al_2Se_3 und Al_2Te_3 ohne Explosionsgefahr aus den Elementen darzustellen. Bei 1100° C läßt man die gewünschte Menge Se bzw. Te in Stückchen oder Perlen in schneller Folge in geschmolzenes Al fallen. Beim Abkühlen hält man 100° C über dem Al-Schmelzpunkt, kippt die Al-Phase ab, erhitzt auf 1150° C und kippt dann das Al-Chalkogenid auf eine Asbest-Unterlage aus. Für die Al_2Te_3 -Darstellung kann auch geschmolzenes Te vorgegeben werden. Beim Abkühlen bleibt das unangenehme Auftreten von Chalkogenwasserstoff bis 150° C herunter bei Al_2Te_3 vollkommen, bei Al_2Se_3 weitgehend aus. Einfache Anordnungen für die dadurch mögliche Zerkleinerung und Abfüllung und für das verlustfreie Auflösen zur Analyse werden gegeben.

Das System Al-Te wurde erneut untersucht. Die früher beschriebene Verbindung Al_6Te kann nicht bestätigt werden. Zwischen Al und Al_2Te_3 , der einzigen festen Verbindung, besteht Nichtmischbarkeit im festen und flüssigen Zustand. Das Mischkristallgebiet Al_2Te_3 -Al ist schmal und geht beim Schmelzpunkt des Al gegen Null. Darin liegt die Begründung für die Brauchbarkeit der oben gegebenen „Auskippmethode“. Das z. Z. untersuchte System Al-Se zeigt dieselbe Nichtmischbarkeit. Bei anderen Metall-Chalkogen-Systemen dieses Typs sollte eine analoge Darstellungsart für die Chalkogenide erprobt werden.

Zum Schluß wird über Darstellungsversuche von Al_2Te_{gas} berichtet. Es gibt Hinweise, daß es bei 1100° C im Hochvakuum aus Al_2Te_3 über dem eine genügend hohe Schicht flüssiges Al liegt, entsteht. Sonst tritt thermische Zersetzung von Al_2Te_3 ein. Ob die aufgetretenen Sublimat der analytischen Zusammensetzung $\sim AlTe$ sind oder die in der Literatur der letzten Zeit beschriebenen festen Verbindungen AlX (X = Chalk.) 2-wertiges Al enthalten oder aus 1- und 3-wertigem Al bestehen bzw. gebildet werden, wird z. Zt. geprüft.

am 27. September 1952

W. LORENZEN, Kiel: Überführung der Shikimisäure in Chinasäure.

Die räumliche Anordnung der Brom-Atome in der Dibromshikimisäure wird aus dem entsprechenden Acetonlacton abgeleitet. Bei der Substitution der Bromatome durch Wasserstoff entsteht unter Walden'scher Umkehrung die bekannte Dihydroshikimisäure. Die zu dieser isomere epi-Form kann aus dem Diacetyllacton der Dibromsäure erhalten und durch Überführung in ein Acetonlacton bewiesen werden. Das tertiär gebundene Bromatom läßt sich ohne Waldensche Umkehrung durch die Hydroxylgruppe ersetzen. Nachfolgende reduktive Entfernung des sekundär gebundenen Broms liefert Chinasäure.

A. MONDON, Kiel: Über Octalin-Verbindungen mit gem-Dimethylgruppen.

Aus Propargylbromid und verschiedenartigen Ketonen werden Acetylen-glykole aufgebaut und diese zu den gesättigten Glykolen hydriert. Das mit Aceton und Cyclohexanon gewonnene ditiäre 1,5-Glykol liefert bei der Cyclisierung mit Phosphorsäure ein Gemisch von Octalin-Verbindungen, die am C-Atom 1 gem-Dimethyl-Gruppen tragen und sich nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden. Durch Toluolsulfonsäure läßt sich das Cyclisierungsprodukt zum 1,1-Dimethyl- $\Delta^9,^{10}$ -octalin umlagern, dessen Struktur durch Ozon-Abbau bewiesen wird.

Durch Wasseranlagerung an die Acetylen-glykole werden Ketoglykole erhalten und diese durch Reduktion in die entsprechenden 1,2,5-Triole übergeführt. Es wird vermutet, daß Verbindungen dieser Art einen ähnlichen Bau besitzen wie die „Vorstufen“ natürlicher Terpenalkohole, die am C-Atom 2 eine Hydroxyl-Gruppe tragen. Das Verhalten der Triole bei der Cyclisierung soll daher Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

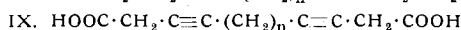
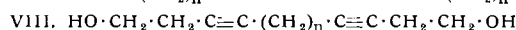
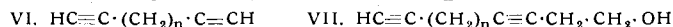
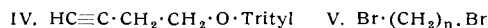
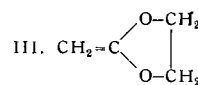
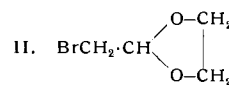
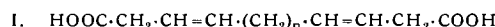
⁷⁾ Süss, Liebigs Ann. Chem. 559, 92 [1948].

G. ROCKSTROH, Kiel: Die Verlängerung der Kohlenstoffkette der Glucose am unteren Ende.

Das 6-Tosylat der 1,2-Monoacetonglucose setzt sich in alkoholischer Lösung schon bei Raumtemperatur mit suspendiertem Kaliumcyanid um. Als Reaktionsprodukt wird das Monoacetonglucose-6-cyanhydrin in einer Ausbeute von 75 % der Theorie isoliert. Nach Abspalten des schützenden Aceton-Restes kann hieraus das freie, in der β -Form kristallisierende Glucose-6-cyanhydrin in einer Ausbeute von 80 % der Theorie erhalten werden. Dieses Cyanhydrin geht bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig unter Verseifung zum Amid in eine Acetobrom-Verbindung über. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Methanol und Silbercarbonat wird ein Methylglycosid erhalten, welches sich anschließend in die freie β -1-Methyl-2,3,4-triacetyl-6-desoxy-hepturonsäure überführen läßt. Die konfigurative Zuordnung der einzelnen Produkte wurde sowohl durch Vergleich der optischen Daten als auch durch Spaltung mit Perjodsäure sichergestellt.

H. KLEINFELLER und A. SZCZEPANEK, Kiel: Synthese aliphatischer Diin-Verbindungen.

Diin-diessigsäuren (IX) können über die entspr. Dienverbindungen (I) nicht erhalten werden, da deren Vorstufen aus Tetrahalogeniden und Natriummalonester nur als schwer abzutrennende Nebenprodukte zugänglich sind. Auch der Aufbau aus den Dihalogeniden V und Butin-Verbindungen, von denen die Butin-(1)-säure-(4)-Derivate von vornherein ausscheiden müssen, stößt auf Schwierigkeiten. Aus der Reihe der Butin-(1)-al-(4)-acetale



kommen nur die metallisierbaren cyclischen Acetale für die Kondensation mit V in Betracht; indessen versagt die Ausgangsreaktion zwischen Bromacetaldehyd-äthylidenacetal (II) und Natriumacetylid in flüss. NH_3 , da sie im Gegensatz zu ähnlichen Beispielen mit Ringspaltung, Aminbildung und HBr-Abspaltung zu Keten-äthylidenacetal (III) verbunden ist. Ebensovienig ist das Ziel vom Butin-(1)-ol-(4)-trityläther (IV) aus zu erreichen; seine magnesium-organische Verbindung wird zwar quantitativ gebildet und ist unter Luftabschluß auch bei höherer Temperatur beständig, reagiert jedoch nicht mit V, sondern erleidet nach Zusatz von Kobalt(II)-chlorid⁸⁾ in 2 Stufen eine Äther-Spaltung⁹⁾.

Mit guter Ausbeute entstehen jedoch neben Diinolen (VII) die Diindiole (VIII) aus den Dinatrium-Verbindungen von Diinen (VI) und Äthylenoxyd in flüss. NH_3 (Beispiele: $n = 2, 3, 4$); die Oxydation der Diindiole mit Chromschwefelsäure in Aceton¹⁰⁾ führt zu den recht beständigen Diin-diessigsäuren (IX), deren UV-Spektren ebenso wie diejenigen der zugehörigen Diole gewisse Anomalitäten aufweisen.

Aussprache:

W. Franke, Hülls: Nach französischen Arbeiten soll das freie Butinal bekannt sein. Das aus Diacetylen und 2 Mol Alkohol hervor gehende Butinal-dimethylacetal hat nicht die ursprünglich angenommene Struktur $HC \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$, sondern $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH(OCH_3)_2$. Durch Anlagerung zweier weiterer Alkohalmolekeln entsteht $CH_3 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$.

H. STETTER (mit W. DIERICHs und E. KLAUKE), Bonn: Neue Ergebnisse bei der Darstellung langkettiger Carbonsäuren.

Mit der früher beschriebenen Methode¹¹⁾ zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, welche in einer 3-Stufen-Reaktion (Alkylierung von Dihydroresorcin, Säurespaltung und Reduktion) die Verlängerung von Kohlenstoffketten um 6 C-Atome gestattet, wobei die letzten beiden Stufen in einer einzigen Operation vorgenommen werden können¹²⁾, wurden langkettige Dicarbonsäuren und in 5-Stellung verzweigte langkettige Carbonsäuren dargestellt.

Durch Kondensation von geeigneten α, ω -Dihalogen-Verbindungen mit Dihydroresorcin ließen sich Kondensationsprodukte mit zwei Dihydroresorcin-Resten erhalten, welche durch

⁸⁾ M. S. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc. 65, 506 [1943].

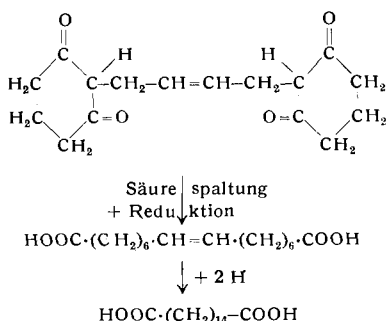
⁹⁾ Vgl. K. Zeile u. H. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 358 [1942].

¹⁰⁾ E. R. H. Jones u. a., J. chem. Soc. [London] 1949, 604.

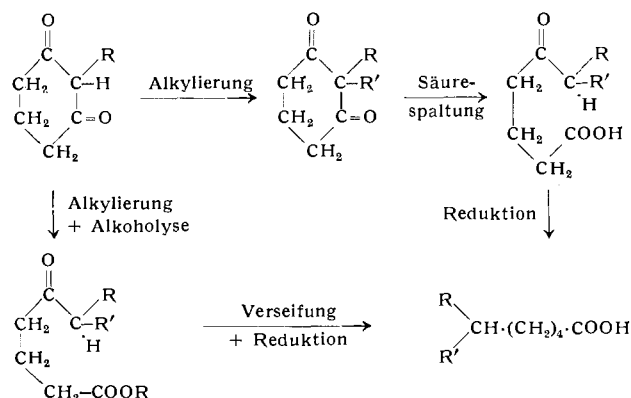
¹¹⁾ H. Stetter u. W. Dierichs, Chem. Ber. 85, 61–72 [1952].

¹²⁾ H. Stetter u. W. Dierichs, Chem. Ber. 85, 290–292 [1952].

Spaltung und Reduktion in einem Schritte in die entsprechenden langkettigen Dicarbonsäuren überführt werden konnten. So gelang z. B. die Kondensation von 1,4-Dibrom-buten-(2), welches durch Bromaddition an Butadien leicht erhältlich ist, mit Dihydroresorcin in 69proz. Ausbeute. Durch Säurespaltung und Reduktion dieses Kondensationsproduktes wurde Tetradeceen-(7)-dicarbonsäure-(1,14) in 79proz. Ausbeute erhalten. Die katalytische Hydrierung dieser Säure ergab quantitativ Tetradecean-dicarbonsäure-(1,14) (Thapsiasäure).



Zu in 5-Stellung verzweigten langkettigen Carbonsäuren führt die Alkylierung der monoalkylierten Dihydroresorcline, die in guter Ausbeute (60–80 % d.Th.) zu den 2,2'-Dialkyl-cyclohexandionen-(1,3) führt. Diese Dialkylierungsprodukte erleiden besonders leicht die Säurespaltung zu den verzweigten δ -Ketosäuren. In einigen Fällen tritt die Ringöffnung bereits durch Alkoholyse bei der Alkylierung ein und führt dann zu den Estern der ring-offenen δ -Ketosäuren. Die reduzierten verzweigten Säuren konnten stets mit Ausbeuten von 70–90 % d.Th. erhalten werden.



Aussprache:

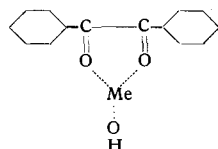
Ebel, Ludwigshafen: Bei Keto-carbonsäuren ist auch die katalytische Hydrierung unter Druck möglich. *Vortr.*: Die von *Wolff-Kishner* benutzte Reduktion ergibt wesentlich bessere Ausbeuten bei einfacher Arbeitsweise als alle anderen von uns ebenfalls versuchten Reduktionsmethoden.

E. PFEIL, Marburg-L.: Über den Reaktionsmechanismus der Benzilsäure-Umlagerung.

Die Geschwindigkeit der Benzilsäure-Umlagerung ist abhängig vom Kation der verwendeten Lauge; die Alkalihydroxyde katalysieren schlechter als die der Erdalkalien, am besten wirkt Thalliumhydroxyd. Reaktionsbedingungen, welche die Dissoziation der Base herabsetzen, erhöhen die Geschwindigkeit der Umlagerung.

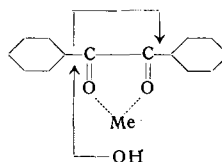
Von den substituierten Benzilen lagern die m,m'-Verbindungen am schnellsten um, langsamer die o,o'-disubstituierten Benzile, während die p,p'-disubstituierten Verbindungen wesentlich langsamer reagieren. In den meisten der untersuchten Fälle waren diese unter den Versuchsbedingungen nicht umzulagern.

Die Versuchsergebnisse lassen sich am besten durch die Annahme eines Komplexes aus Metallhydroxyd und Benzil erklären:



in dem durch die stark polarisierende Wirkung des Metallions die Abwanderung einer Phenyl-Gruppe begünstigt ist, wobei das vom

Metall mitgebrachte Hydroxyl-Ion in die hinterlassene Elektronenlücke eintritt.



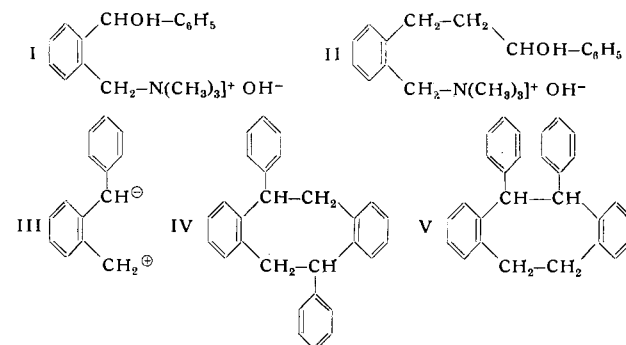
Aussprache:

Schöpf, Darmstadt: Eine gleiche Umlagerung erleidet das Phenanthrenchin; die Benzolkern sind hier schon fixiert. Der Einfluß der p-Stellung müßte hier unmöglich sein. **Vortr.:** Das ist geprüft worden und es wurde kein Hinderungseinfluß durch p-Stellung gefunden. **Schöpf:** Die Cannizzaro'sche Reaktion und die Benzilsäureumlagerung werden nun also gemeinsam verständlich und sehr reichhaltig.

H. W. BERSCH, Braunschweig: Beiträge zum Hofmann-Abbau (nach Versuchen von R. Meyer).

Wenn bei den Diastereomerenpaaren Corydalin-Mesocorydalin und den beiden 4-Methyl-tetrahydroberberinen für die Aufspaltung zur Zehnringsbase die eis-Ständigkeit der α - und β -Wasserstoffatome verantwortlich gemacht wurde, so ist diese Hypothese identisch mit sterischer Hinderung des β -H-Atoms bei trans-Ständigkeit. Das Versagen der Olefin-Bildung beim Isobutyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd wird ebenfalls durch starke sterische Abschirmung des β -H-Atoms durch die am N befindlichen Methyl-Gruppen verständlich. Wenn dahingegen, wie Vortr. fand, β,β -Diphenyläthyl-trimethylammoniumhydroxyd ausschließlich asymmetrisches Diphenyläthylen beim Abbau ergibt, erklärt sich das aus der etwas geringeren sterischen Beeinflussung und der stärkeren Auflockerung des β -H-Atoms durch die Phenyl-Gruppen.

Orientierende Versuche über die Bildungsmöglichkeit Sauerstoffhaltiger Ringe beim Hofmann-Abbau ergaben beim β -Oxy- β , β -diphenyl-äthyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd im wesentlichen Diphenyl-acetaldehyd neben α,α -Diphenylglykol. Bei den quartären Basen I und II dagegen führt der Abbau in guten Ausbeuten zum Sauerstoffhaltigen Fünf- bzw. Siebenring.



Ferner lassen sich auch carbocyclische Verbindungen gewinnen. So ergibt o-Benzyl-benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd, vermutlich über ein Carbenium-carbeniat-ion III als Zwischenprodukt, ein Kohlenwasserstoffgemisch von doppeltem Molekulargewicht, das nur durch die beiden Formeln IV und V charakterisiert werden kann. Formel IV dürfte für die bisher bei der Auftrennung des Gemisches isolierten beiden Kohlenwasserstoffe bevorzugt anzunehmen sein. Beim o-Oxybenzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd dagegen entsteht beim Abbau unter Eliminierung von Trimethylamin ein hochmolekulares Phenol.

Aussprache:

v. *Bruchhausen* und *Theilacker* diskutierten, inwieweit gebildetes Äthylperoxyd unter den gewählten milden Bedingungen beim Abbau aufzubrechen kann. *Horner* schlägt für die Aufklärung der oben letztgenannten Umsetzung ein Abfangen des Carbenium-carbonatations vor. *Geweze* vermutet einen Zusammenhang zwischen der bekanntlich bevorzugten trans-Abspaltung und dem durch sterische Einflüsse gedeuteten unterschiedlichen Abbau bei den Diastereomerenpaaren.

W. HEIMANN, Karlsruhe: Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und antioxygener Wirkung¹³).

G. O. SCHENCK und H. ZIEGLER, Göttingen: Endoperoxide mit dem Kohlenstoffgerüst des Norcaradiens (vorgetr. von H. Ziegler).

Durch Photolyse von Diazoessigsäureestern in Benzol, Toluol, den drei Xylenen, p-Cymol, Indan, Tetralin und Chlorbenzol erhielten wir in guten Ausbeuten die entspr. Derivate mit dem Kohlenstoffgerüst des Norcaradiens. Diese liefern bei der durch fluoreszierende Farbstoffe, wie Methylenblau, photosensibilisierten

Reaktion mit O_2 Endoperoxyde, während die isomeren Cycloheptatrien-Derivate zu andersartigen Photooxydationsprodukten führen. Die Konstitution der z.T. kristallinen Peroxydester wird bewiesen am Beispiel des 3-Norcareen-2,5-peroxido-7-carbonsäuremethylesters durch Ozonspaltung und stufenweisen Abbau zur Cyclopropan-tricarbonsäure.

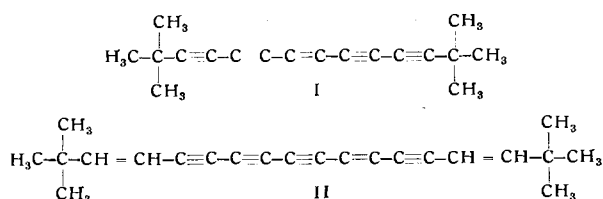
Die Endoperoxydester gehen durch konzentriertes Ammoniak in der Kälte in die gleichen Endoperoxyd-carbonsäureamide über, die auch durch direkte photosensibilisierte Autoxydation der entsprechenden Norcaradien-carbonsäureamide entstehen.

Mit Maleinsäureanhydrid entstehen aus den Norcaradien-Derivaten kristalline Addukte.

Im Hinblick auf die vergeblichen Versuche zur analogen Darstellung eines Endoperoxyds des Cyclooctatetraens ist die Bildung von Endoperoxyden der Norcaradien-Reihe besonders interessant.

F. BOHLMANN, Braunschweig: *Über Polyacetylen-Verbindungen.*

Zunächst werden die allgemeinen Eigenschaften der Polyine ($R-(C\equiv C)_n-R$, $n=2-6$) besprochen. Für die im Vergleich zu den Polyenen anomalen Spektren der Polyine lassen sich verschiedene Gründe anführen. Die für eine Reihe von Polyenen und Polyinen ermittelten Werte für $\epsilon \cdot d\nu$ liegen bei den Polyinen 2–3mal höher. Dies steht im Einklang mit theoretischen Überlegungen. Durch die doppelte Zahl der π -Elektronen und die gestreckte Struktur der Polynkette im Gegensatz zu der Zickzackform der Polyene ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit ein um den Faktor 2,66 größerer Wert. Die kurzwelligere Lage der Hauptmaxima bei den Polyinen beruht auf der Verkürzung der ungesättigten Kette — die Bindungsabstände sind bei den Polyinen erheblich kleiner als bei den Polyenen. Die berechneten Unterschiede stehen in Übereinstimmung mit denen aus den experimentellen Werten. Die Darstellung des besonders stabilen Di-tert-butyl-pentaacetyls (I) und der Verbindung II wird angegeben.



Aussprache:

Grewe, Kiel: Sind Polyacetylene leicht hydrierbar? **Vortr.**: Ja. Es ist aber bemerkenswert, daß anhydrierte Moleküle schneller weiterhydriert werden als das Ausgangsmaterial. — Die äußerst starre Molekel der Polyacetylene wird eventuell Aussagen über den Abstand aktiver Stellen von Hydrierungskatalysatoren erlauben, da nach **Eucken** bei der Katalyse zwei Auflagepunkte vorhanden sein müssen.

R. RIEMSCHNEIDER, Berlin-Charlottenburg: *Die Konfiguration einiger höher halogener Cyclohexane.*

Die Zahl der theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexans (I) beträgt 32, davon 12 Spiegelbilder. Von den 8 I-Isomeren, die bei der Chlorsubstitution der bekannten 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexane (II) zu erwarten sind, haben wir bisher 6 aus Chlorierungsprodukten von α - bis ϵ -II abtrennen können. Auf Grund der Beziehung dieser I-Isomeren zu α - bis ϵ -II, zu den bei der Weiterchlorierung der I-Isomeren erhaltenen Oktachlor-cyclohexanen (III), Fp 260°, 150° bzw. 93° (= β -1,1,2,3,4,4,5,6-III, 1,1,2,2,3,4,4,5,6-III bzw. α -1,1,2,3,4,4,5,6-III), und zum 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan, Fp 95°, (IV) sind ihnen die Konfigurationen zuzuschreiben: α -I: ep.e.e.e.e.¹⁴ (aus β - und δ -II, chloriert zu III, Fp 260° und 150°), γ -I: ep.e.e.e.e.p.¹⁴ (aus α - und δ -II, chloriert zu III, Fp 150° und 93°), δ -I: ep.e.e.p.p.e. (aus α -II, chloriert zu III, Fp 93°), ϵ -I: ep.e.e.p.p. (aus α - und γ -II), ζ -I: ep.e.e.p.e. (aus δ - und ϵ -II, chloriert zu III, Fp 260°), η -I: ep.e.p.e.p. (aus ϵ -II, chloriert zu IV).

Die ep.e.e.p.p.-Konfiguration von III, Fp 93°, wurde zuvor durch Chlorierung zu IV sowie durch Zinkstaub-Behandlung [\rightarrow p-Dichlorbenzol (V)] sichergestellt; aus V läßt sich III, Fp 93°, ebenfalls erhalten.

Unsere Versuche bestätigen die von **T. Oiwa**, **R. Yamada** und **M. Ohno**¹⁵ auf andere Weise bestimmten Konfigurationen von δ -

¹⁴ α - und γ -I erhielten wir auch durch Chlorierung von δ -2,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen-(1) (das eine der Geruchskomponenten des technischen HCH ist), vgl. *Z. Naturforsch.* 7b, 125 [1952]. Ältere Literatur ebenda.

¹⁵ *Sci. Ins. Control* 16, 111 [1951].

und ϵ -I. Die von **L. Coutier**¹⁶ über α -, β -, ϵ -, ζ - und η -I gemachten Angaben sind unzutreffend.

Aussprache:

Gg. R. Schultze, Hannover: Sind die genannten höher chlorierten Cyclohexane insektizid? **Vortr.**: Sie haben keine mit dem Gammaxan vergleichbare Wirkungsstärke. — Alle genannten I- und III-Isomeren sowie IV sind außerordentlich alkalieempfindlich. **Luther**, Braunschweig: Wie verhält sich die „ ζ “-Verbindung bei der Weiterchlorierung? **Vortr.**: Chlorierung von 1,1,2,4,4,5-Hexachlorcyclohexan, Fp 146°, führt zu IV und III, Fp 260°. I-Isomere können nicht entstehen.

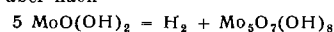
H. LUTHER, Braunschweig: *Die alkalische Zersetzung der Hexachlorcyclohexane.*

Bestimmungen der thermodynamischen Werte der isomeren Hexachlorcyclohexane sind bisher nur von **Schwabe** bekannt geworden, während die Reaktionskinetik der Dehydrochlorierung besonders von **Cristol** behandelt wurde. Da für die offenen Probleme der Chemie dieser Verbindungen — nämlich die Ausbeutesteigerung des γ -Isomeren, die eventuelle Umlagerung der Isomeren ineinander, die Weiterverarbeitung der nicht insektiziden Komponenten und schließlich auch die Analyse — physikalisch-chemische Grundlagen unerlässlich erscheinen, wurden u. a. die Reaktionswärmen der Dehydrochlorierung mit festem Ätzkali zu Trichlorbenzolen sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Dehydrochlorierung in methanolischer Lösung gemessen. Nach einer im Prinzip schon von **Roth** angegebenen Methode ergab sich für das γ -HCH eine um 16 Kcal/Mol höhere Zersetzungswärme als für das β -Isomere¹⁷. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Dehydrochlorierung des α - und des ϵ - sowie annähernd noch des γ -Isomeren machen es wahrscheinlich, daß in diesen Fällen die Eliminierung des ersten HCl geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei dem δ -Hexachlorcyclohexan verlaufen dagegen sowohl die Abspaltung des ersten als auch des zweiten HCl langsam, so daß es unter den gewählten Bedingungen möglich war, bei Zersetzungszeiten von 3 min aus den Zersetzungsprodukten 47% unzerstörtes δ -Isomeres, 41% Pentachlorcyclohexen und 12% eines auch geringe Anteile Trichlorbenzol enthaltenden Substanzgemisches mit einem Erweichungspunkt von 93° zu isolieren¹⁸. Bei längerem Stehen des Reaktionsproduktes in verd. Salpetersäure konnte eine weitere bei 154° schmelzende Substanz gewonnen werden, die nach ihren Eigenschaften mit dem α -Hexachlorcyclohexan identisch erschien. Die Summe von Pentachlorcyclohexen und der letztgenannten Substanz war konstant.

O. GLEMSE und **G. BUTENUTH**, Aachen: *Veränderungen von Kaliumpermanganat im Elektronenstrahl im Vergleich zur thermischen Zersetzung*¹⁹.

O. GLEMSE und **O. BIMMERMANN**, Aachen: *Über ein Hydroxydhydrid des Molybdäns.*

Bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Molybdäntrioxyd entsteht als Endprodukt der Reaktion eine olivgrüne Verbindung der Oxydationsstufe $MoO_{2.00}$, für die sich nach der Analyse die Formel $MoO(OH)_2$ ergibt. Bei der thermischen Zersetzung geht sie aber nach



in ein bordeauxrotes Hydroxyd über, dessen Formel $Mo_5O_7(OH)_8$ durch Analyse und isobaren Abbau festgelegt wird. Nach dieser Reaktion könnte die olivgrüne Verbindung u. U. ein Hydrid des bordeauxroten Hydroxyds sein und wäre nach $H_2Mo_5O_7(OH)_8$ zu formulieren. Diese Ansicht kann durch das chemische Verhalten erhärtet werden. Beim Kochen mit Kalilauge verwandelt sich die olivgrüne Verbindung in ein neues braunes Hydroxyd, wobei 2 H_2 auf 1 $Mo_5O_7(OH)_8$ abgegeben werden, während das bordeauxrote Hydroxyd unter den gleichen Bedingungen keinen Wasserstoff abspaltet. In der grünen Verbindung liegt also das Hydroxydhydrid $H_2Mo_5O_7(OH)_8$ vor.

B. REUTER, Berlin-Charlottenburg: *Chemismus und Kinetik der Oxydation von Thallium(I)-sulfid.*

Bei Zimmertemperatur wird Tl_2S durch trockenen Sauerstoff zunächst zu Tl_2O und $Tl_2S_2O_3$ oxydiert²⁰, wobei durch Röntgenaufnahmen sichergestellt werden kann, daß diese Produkte nicht erst sekundär durch Hydrolyse eines Thallium(I)-sulfoxylyats entstehen, wie **Fentress** und **Selwood**²¹ angenommen haben. Das

¹⁶ *C. R. hebd. Séances Sci.* 232, 532 [1951].

¹⁷ Dissert. **F. Lampe**, Braunschweig 1952.

¹⁸ Dissert. **O. Steffens**, Braunschweig 1952.

¹⁹ Vgl. diese Ztschr. 64, 560 [1952].

²⁰ **B. Reuter** u. **H. Knoll**, *Z. Naturforsch.* 4b, 8 [1949].

²¹ **J. Fentress** u. **P. W. Selwood**, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 711 [1948]; vgl. a. **B. Reuter**, *Z. Naturforsch.* 4b, 65 [1949].

gebildete Ti_2O wird im Laufe der Zeit weiter zu Ti_2O_3 oxydiert, während $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei Zimmertemperatur beständig ist. Die analytische Verfolgung des Oxydationsverlaufs zeigt, daß die Bildung von $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Ti_2O nach einer offenbar als Keimbildungsphänomen zu betrachtenden Induktionsperiode im wesentlichen durch einen Diffusionsvorgang bestimmt wird, also dem Zeitgesetz einfacher Anlaufvorgänge gehorcht. Der Ti_2O -Bildung überlagert sich dabei dessen Verbrauch zur Bildung des Ti_2O_3 , die sehr viel langsamer abläuft.

Da sich $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bereits oberhalb 130° zersetzt, verläuft die Oxydation bei 250° grundsätzlich anders. Hier entsteht zunächst intermediär eine gelbe bis grünliche, kubisch flächenzentrierte Phase der Bruttoformel Ti_2SO_2 , die bereits von *von Hippel* und Mitarbeitern²²⁾ beschrieben worden ist. Sie kann auch durch Reaktion im festen Zustand nach der Gleichung $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_2\text{O} = 2 \text{Ti}_2\text{SO}_2$ dargestellt werden und zerfällt mit Wasser nach $3 \text{Ti}_2\text{SO}_2 = \text{Ti}_2\text{S} + 2 \text{Ti}_2\text{SO}_3$. Die Natur dieses Ti_2SO_2 ist noch unbekannt, verschiedene Deutungsmöglichkeiten werden diskutiert. Mit weiterem Sauerstoff geht Ti_2SO_2 bei 250° allmählich in Ti_2SO_4 , das Endprodukt der Oxydation, über. Der Ablauf der Oxydation bei 250° ist dadurch gekennzeichnet, daß die anfangs sehr rasche Reaktion plötzlich, bei einem von Versuch zu Versuch wechselnden Sauerstoff-Gehalt, auch wenn noch genügend unverbrauchtes Ti_2S zur Verfügung steht, stark gehemmt wird und nur noch sehr langsam weiterläuft. Der erste Teil der Reaktionskurve entspricht etwa der Bildung des Ti_2SO_2 , während der zweite Teil im wesentlichen durch die weitere Oxydation zum Ti_2SO_4 bedingt ist. Die möglichen Gründe für die plötzliche Hemmung der Primärreaktion werden diskutiert.

K. F. JAHR (gemeinsam mit **A. BRECHLIN**, **M. BLANKE**, **R. KUBENS**), Berlin: *Über kryoskopische Messungen mit Hilfe der Eutektika Eis-Kaliumnitrat und Eis-Natriumnitrat.*

Zur Ionengewichtsbestimmung ist das kryoskopische Verfahren in reinem Wasser als Lösungsmittel im allgem. ungeeignet, weil die Auswertung die genaue Kenntnis der Dissoziationsverhältnisse erfordert. Darum sind in den letzten Jahrzehnten Diffusions- und Dialyseverfahren vorgezogen worden, wenn es sich um die Untersuchung der Polymerisations- und Kondensationsvorgänge von Ionen handelte. Zugleich sind aber, besonders in Frankreich, spezielle kryoskopische Verfahren verstärkt verwendet worden, die sich nach Erfahrungen des Vortr. zur Ionengewichtsbestimmung vorzüglich eignen und geeignet erscheinen, die Aussagen von Diffusions- und Dialysmessungen nachzuprüfen.

Bei der „Salzkryoskopie“ werden Schmelzpunkte von Salzhydraten — z. B. von $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $29,80^\circ \text{C}$ (*E. Darmais*, 1923) — Umwandlungspunkte von Salzhydraten — z. B. von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $32,38^\circ \text{C}$ (*R. Löwenherz*, 1895) — und die eutektischen Temperaturen kryohydratischer Gemische — z. B. Eis- KNO_3 , $-2,88^\circ$ (*E. Cornec* und *H. J. Muller*, 1932) — durch Fremdstoffe, die in den jeweiligen flüssigen Phasen in geringer Menge gelöst werden, genau nach dem *Raoult*-schen Gesetz erniedrigt.

Die Verfahren bieten an Vorteilen: 1) die molekularen Erniedrigungen K , die von Elektrolyten bewirkt werden, sind wenig konzentrationsabhängig und der Konzentration in der Regel direkt proportional; dies ermöglicht Messungen auch noch bei höherer Konzentration und bequeme geradlinige Extrapolation auf K_0 (für $c = 0$). 2) nur Ionen des Fremdstoffes, die in dem Lösungsmittelsalz noch nicht enthalten sind, beteiligen sich an der Depression. Daher kann der Dissoziationsgrad des untersuchten Elektrolyten unberücksichtigt bleiben, wenn der Elektrolyt mit dem Lösungsmittelsalz das nicht interessierende Gegenion gemeinsam hat.

Vortr. berichtet über ein neues Verfahren zur Kryoskopie mit Hilfe des Eutektikums Eis-Kaliumnitrat. Die Resultate stimmen mit denen *J. H. Mullers* vollkommen überein. Ferner berichtet der Vortr. über seine Messungen mit Hilfe des Eutektikums Eis-Natriumnitrat, das von ihm erstmalig herangezogen wurde. Das Eutektikum liegt bei $-18,5^\circ \text{C}$, die mol. Erniedrigung beträgt $1,55^\circ$. Meßergebnisse an zahlreichen Elektrolyten werden mitgeteilt. Mehrere Natriumsalze sind in der gesättigten Natriumnitrat-Lösung bei der niedrigen Temperatur um -20°C herum sehr schwer löslich, z. B. Na_2SO_4 , dessen Löslichkeit zu $0,03$ Mole/l bestimmt wird.

Mit Hilfe des Eutektikums Eis- NaNO_3 wird die Ionengröße der farblosen Peroxowolframsäure bestimmt. Das Anion ist nicht, wie Dialyseversuche ergaben, ein Diperoxo-monowolframat, sondern ein Tetraperoxodiwolframat, $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O} \cdot \text{O})_4 \cdot \text{aq}]^{2-}$. Die *Euler-Waldensche* Regel, $D^2 \cdot M = \text{const.}$, versagt in diesem Fall.

²²⁾ *A. v. Hippel, F. G. Chesley, H. S. Denmark, P. B. Ulin u. E. S. Rittner, J. chem. Physics 14, 355 [1946].*

K. F. JAHR (gemeinsam mit **A. BRECHLIN**), Berlin: *Über Molekulargrößenbestimmungen an basischen Aluminiumnitrat-Lösungen.*

Es wurden an Al 0,1 bis $0,7 \text{ m}$ Lösungen von basischen Aluminiumnitraten dargestellt, indem 4 n KOH extrem langsam in stark gerührte Aluminiumnitrat-Lösungen von 50°C eingeführt wurde; so wurde bis zu $2,5 \text{ KOH}$ pro $1 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ die Hydroxyd-Fällung völlig vermieden. Die Lösungen waren klar und monatelang haltbar, enthielten keinerlei kolloide Anteile und ließen keine Alterungseffekte erkennen.

Die Lösungen wurden mit Hilfe des Eutektikums Eis- KNO_3 kryoskopisch untersucht, indem für eine Reihe verschiedener Basizitätsgrade die Konzentrationsabhängigkeit der mol. Depressionskonstante K bestimmt wurde; diese Abhängigkeit ist geradlinig, und die Steigung der Geraden ist umso geringer, je höher der Basizitätsgrad ist. Die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinate wurden nach den Methoden der Ausgleichsrechnung extrapoliert; die so für $c = 0$ ermittelten K -Werte nehmen mit dem Basizitätsgrad auf einer Kurve ab, die bei den Basizitätsgraden 1 und 2 OH^- pro 1 Al^{3+} charakteristische Verzögerungen erkennen läßt. Die Kurve verläuft analog derjenigen, welche die 1931 von *G. Jander* und *A. Winkel* gemessene Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Basizität darstellt. Die quantitative Auswertung ergibt, daß die bei den Basizitätsgraden 0, 1, 2 und 2,5 in den Lösungen vorliegenden Kationen Ionengewichte haben, die sich wie $1 : 1,5 : 3 : 9$ verhalten. Zu den gleichen Verhältniszahlen kommt man, wenn man die Diffusionskoeffizienten nach der *Euler-Waldenschen* Regel, $D^2 \cdot M = \text{const.}$, auswertet. Diese Regel zeigt hier also strenge Gültigkeit.

Nimmt man an, daß in sauren und neutralen Aluminiumnitrat-Lösungen die Kationen $[\text{Al}(\text{OH})_2]_6^{3+}$ existieren, die einzelnen Aluminium-Atome in den mehrkernigen Kationen durch je 2 Hydroxyl-Brücken miteinander verknüpft sind und die Koordinationszahl 6 auch in den höchstbasischen und stärkst polymerisierten Komplexen aufrechterhalten bleibt, so erkennt man, daß in Lösungen vom Basizitätsgrad 1 vorzugsweise 2-kernige, in Lösungen vom Basizitätsgrad 2 im wesentlichen 4-kernige, und in den höchstbasischen, noch stabilen Lösungen vom Basizitätsgrad 2,5 durchschnittlich 12-kernige Polybasen vorliegen.

E. U. FRANCK, Göttingen: *Über die Zähigkeit und Wärmeleitfähigkeit gasförmigen Fluors.*

Die bisher bekannten Zahlen über den Stoßdurchmesser der Fluor-Molekeln liegen über denen des Sauerstoffs in der Nähe der für Stickstoff-Molekeln gefundenen. Auf das scheinbar abnormale gaskinetische Verhalten des Fluors wurde in der Literatur mehrfach hingewiesen²³⁾.

Eine sorgfältige Neubestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität gasförmigen Fluors zwischen 90 und 470°K ergab einen Verlauf, der erheblich von dem bisher angenommenen abweicht, aber mit dem aus Wärmeleitfähigkeitsmessungen im gleichen Temperaturbereich erhaltenen zusammenfällt.

Die neuen Zähigkeitswerte lassen sich mit den für Stickstoff und Sauerstoff gültigen Formeln darstellen und liefern einen Stoßdurchmesser, der kleiner ist als der der Sauerstoff-Molekeln. Die Durchmesser dieser drei Molekeln nehmen damit stetig und im gleichen Sinne wie die Polarisierbarkeiten vom Stickstoff zum Fluor hin ab. Offenbar wird der vom N_2 über O_2 zum F_2 zunehmende Kernabstand durch die anwachsende Kompression der Elektronenschalen überkompensiert. Es erscheint daher nicht notwendig, für das Fluor ein im Vergleich zu den übrigen zweiatomigen, gasförmigen Elementen abnormales gaskinetisches Verhalten anzunehmen.

Gleichzeitig wurden die Wärmeleitfähigkeitsmessungen am gasförmigen Fluor bis 750°C ausgedehnt. Die erhaltenen Daten entsprechen dem in Analogie zum Sauerstoff und Stickstoff erwarteten Verhalten. Ein Einfluß der thermischen Dissoziation auf die Wärmeleitung wurde nicht beobachtet, obgleich ein solcher auf Grund anderer, neuer Arbeiten²⁴⁾ über die Dissoziationsenergie des Fluors zu erwarten gewesen wäre. Die möglichen Ursachen dieses Befundes werden diskutiert.

R. BOCK, Hannover: *Über Redoxpotentiale in wäßrigen $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Lösungen.*

Die aus Tabellen zu entnehmenden normalen Redoxpotentiale stimmen mit den realen („formalen“) Potentialen, die in Lösungen tatsächlich gemessen werden, nicht überein. Da für analytische Zwecke ausschließlich die letzteren von Bedeutung

²³⁾ *J. O. Hirschfelder, R. B. Bird u. E. L. Spotz, Chem. Rev. 44, 20 [1949]. E. U. Franck u. E. Wicke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 634 [1951]. E. Whalley u. W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 20, 657 [1952].*

²⁴⁾ *R. N. J. Doeschner, Chem. Physics. 20, 330 [1952]. H. Friz, Dissert. Göttingen 1952.*

sind, werden in $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Lösungen diese realen Potentiale in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener Säuren gemessen. Es ergibt sich, daß die beobachteten Erscheinungen z.T. nicht ohne weiteres gedeutet werden können. In salpeter- und perchlorsäuren Lösungen wird das bereits bekannte Edlerwerden der Potentiale bei höheren Säurekonzentrationen bestätigt, kann aber in beiden Fällen auf Oxydation des Fe^{2+} durch die Säure zurückgeführt werden; es handelt sich hier also nicht um Gleichgewichts-, sondern um Reaktionspotentiale. In HCl - und HBr -Lösungen werden die Potentiale bei hohen Säurekonzentrationen unedler, was vermutlich durch Bildung der komplexen Säuren HFeCl_4 bzw. HFeBr_4 verursacht wird. In H_2SO_4 -, H_3PO_4 -, HF - und CH_3COOH -Lösungen liegen die Realpotentiale um etwa 80, 320, 440 bzw. 360 mV unedler als das Normalpotential. Überraschenderweise sind sie bei Änderung der Azidität von etwa 1n bis 10n fast unabhängig von der Säurekonzentration.

Beim Einleiten von stark mit Stickstoff verdünntem NH_3 -Gas in eine $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Lösung werden mit zunehmendem p_{H} in der p_{H} -Potentialkurve zwei Knickpunkte beobachtet, deren erster dem Beginn der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung zugeschrieben wird, während der zweite noch nicht eindeutig erklärt werden kann. Setzt man bei gleichartigen Versuchen den Lösungen geeignete Komplexbildner zu, so werden die Potentiale schon bei höheren Säurekonzentrationen verhältnismäßig unedel, und die Hydroxyd-Fällungen bleiben aus.

Eine mit Zn -Amalgam behandelte FeCl_2 -Lösung ergibt ein konstantes Potential, welches wesentlich edler ist als das Zn -Amalgam-Potential.

K. WAHL, Münster/Westf.: Über Kalium-Cuprat(III).

In einer gemeinsam mit W. Klemm ausgeführten Untersuchung wurden Gemische von CuO und einem fein pulverisierten Kaliumoxyd der Brutto-Zusammensetzung $\text{KO}_{0,75}$, die in einer Kugelmühle gemischt worden waren, in einem Sauerstoff-Strom von verschiedener hoher Temperatur erhitzt. Bei 200–300° oxydiert sich dabei das Kaliumoxyd im wesentlichen zu KO_2 . Sonst trat bis etwa 350° keine wesentliche Reaktion ein. Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte entsprachen nach ihrer Gewichtsänderung, dem Oxydationswert, der magnetischen Suszeptibilität und dem Röntgendiagramm Gemischen aus CuO und KO_2 . Bei 400° bildete sich jedoch bei dem Verhältnis $\text{K}:\text{Cu} = 1:1$ eine neue, stahlblaue Verbindung der Zusammensetzung KCuO_2 , die offensichtlich 3-wertiges Kupfer enthält. Bei größerem Kalium-Gehalt des Gemisches war daneben noch überschüssiges KO_2 vorhanden. KCuO_2 ist praktisch unmagnetisch; mit verdünnten Säuren bildet sich Sauerstoff, mit Wasser bzw. Laugen ein schwarzes, unbeständiges Produkt. Oberhalb 500° gibt das Produkt zunächst reversibel Sauerstoff ab, bei höheren Temperaturen verläuft die Zersetzung verwickelter.

H. SIEBERT, Clausthal-Zellerfeld: Die Bedeutung der molekularen Kraftkonstanten für die Strukturchemie.

Die in einer Molekel wirksamen rücktreibenden Kräfte verhalten sich additiv, d. h. sie lassen sich aus charakteristischen Inkrementen der Bindungsatome zusammensetzen. Als Kraftgröße wird die rücktreibende Kraft bei Verdopplung des Kernabstandes gewählt, also das Produkt aus Abstand und Kraftkonstante. Diese Größe verhält sich außerdem noch bei 1-, 2- und 3-fach-Bindungen wie 1:2:3, ist also ein absolutes Maß für den Bindungsgrad. Aus Abweichungen von der Additivitätsregel kann auf Veränderungen des Bindungszustandes geschlossen werden.

Weiterhin wurde eine empirische Regel gefunden, wonach die Kraftkonstante einer beliebigen (einfachen) Bindung gegeben ist durch

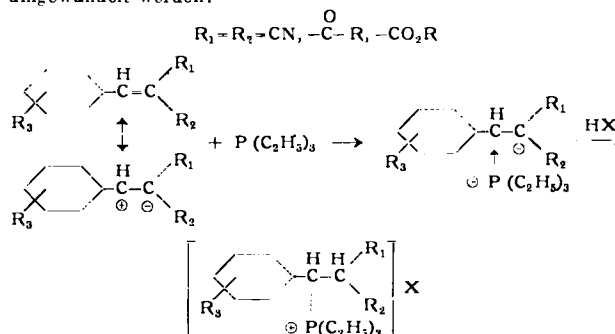
$$f = a \frac{Z_X Z_Y}{n_X^3 n_Y^3},$$

wobei Z_i die Kernladungszahl des Atoms i , n_i die Hauptquantenzahl der Valenzelektronen und a eine universelle Konstante ist. Die Gleichung liefert dieselben Ergebnisse wie die Additivitätsregel, hat aber den Vorteil, daß es keiner Kenntnis der Bindungslängen bedarf. Die Regel ist vorwiegend für die anorganische Strukturchemie von Bedeutung, wo sich die Kraftkonstanten leicht berechnen lassen, dagegen die Bindungslängen vielfach unbekannt sind.

L. HORNER, Frankfurt/M.: Zur Kenntnis der Reaktivität von Doppelbindungen.

1) Eine zufällige Beobachtung ergab, daß Triäthylphosphin Acrylnitril zu polymerisieren vermag. Es ergab sich, daß tertiäre Phosphine besonders bereitwillig mit Olefinen reagieren, wenn die Doppelbindung durch die Verknüpfung mit polaren

Gruppen polarisiert ist. Es entstehen dann direkt „Ylide“, die mit Säuren leicht in die entspr. quarternären Phosphoniumsalze umgewandelt werden:



R_3 hat einen bemerkenswerten Einfluß auf die Fähigkeit zur Ylid-Bildung. Alle positivierenden Substituenten, wie NO_2 , CN , CO_2-R und Halogen, fördern die Ylid-Bildung, negativierende Substituenten, wie OH , OCH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, verhindern die Addition, da, wie spektroskopische Messungen zeigen, p-quinoiden Grenzformen an Gewicht gewinnen. Triphenylphosphin und Tributylphosphin sind — wohl aus sterischen Gründen — nicht mehr zu einer Adduktbildung befähigt.

2) Das systematische Studium der Einwirkung von 9-Diazo-fluoren (I) auf Olefine hat einen interessanten Einblick in den Zusammenhang zwischen der Additionsbereitschaft von I an Olefine und der Natur der mit der Doppelbindung verknüpften Substituenten ergeben. I vermag sich besonders glatt an polarisierte Doppelbindungen zu addieren. (Es handelt sich hierbei um eine Simultanreaktion: a) Dimolekulare Addition zu einem Pyrazolin-Derivat und b) monomolekulare Abspaltung von Stickstoff zum Cyclopropan-Derivat.) An Hand der Abspaltung von Stickstoff wurde versucht, kinetisch Einblick in die Beeinflussung der Reaktivität der Doppelbindungen zu gewinnen. Es läßt sich zeigen, daß monosubstituierte Verbindungen nur halb so schnell reagieren wie die disubstituierten Transverbindungen; letztere setzen sich dagegen 10–1000 mal schneller um als die cis-Olefine. Modellbetrachtungen sowie spektroskopische Untersuchungen machen die vorliegenden kinetischen Befunde nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß eine Addition von I nur

bei ebener Einstellung von $\text{R}_4-\text{C}=\text{O}$ bzw. $-\text{C}\equiv\text{N}$ in die Doppelbindungsebene möglich ist. Die Wahrscheinlichkeit hierzu ist aber bei monosubstituierten Olefinen nur halb so groß wie bei den disubstituierten Transverbindungen. Wie die Kinetik zeigt, kann bei den disubstituierten cis-Olefinen — in Abhängigkeit von der Struktur von R_4 — die sterische Behinderung schon so groß sein, daß sich nur selten die für die Reaktion notwendige Ausgangslage einstellen kann. Die Struktur der Umsetzungsprodukte (Cyclopropan-Ring spiran-artig in 9-Stellung mit Fluoren verknüpft) ist gesichert.

A. DORNOW, Hannover: Über einige Anlagerungs- und Kondensationsreaktionen des Phenylnitromethans und Nitroessigesters.

Unter dem Einfluß von basischen Katalysatoren verläuft deren Anlagerung an Verbindungen mit polarer Doppelbindung mit recht guter Ausbeute. Die Addukte an Schiff'sche Basen sind z.T. unbeständig und gehen in 1,3-Dinitropropan-Derivate und weiter in Isoxazol-Derivate über. Schiff'sche Basen werden nun als Zwischenprodukte bei der Umsetzung von Aldehyden mit Nitroalkanen in Gegenwart von prim. Aminen angenommen. Durch Isolierung einiger Reaktionsprodukte von Schiff'schen Basen mit Nitroessigestern war diese Annahme zu stützen. Die Anlagerung z. B. an Benzal-methylamin führt zum Methylammonium-salz des aci-Nitro-amins. Diese unbeständige Verbindung geht leicht unter Ersatz des am Kohlenstoff gebundenen Methylamin-Restes durch ein zweites Mol Nitroessigestern in den 1,3-Dinitro-2-phenyl-glutarsäure-ester über, aus dem durch Abspaltung von Salpetriger Säure das Isoxazolin-Derivat zu erhalten ist. Dieselben Endprodukte (Dinitro-glutarsäure-ester, bzw. Isoxazolin-Derivate) waren daher auch bei der direkten Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit Nitroessigestern in Gegenwart von Methylamin als Katalysator zu erwarten. Tatsächlich entstehen dabei schon bei Zimmertemperatur in guter Ausbeute die 2-Aryl-1,3-dinitro-glutarsäure-ester. Bisher war diese Umsetzung nicht geglückt. Die Aldehyd-Gruppe kann auch mit sek. Basen unter Anlagerung oder Kondensation in Reaktion treten. Benzal-di-piperidid liefert entsprechend mit Nitroessigestern ebenfalls den Phenyl-dinitro-glutarsäure-ester. In der Verbindung $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ läßt sich der Toluidin-Rest gleichfalls durch

Nitroessigester ersetzen. Bei allen Kondensations- und Additionsreaktionen in Gegenwart von Basen, auch tert. Aminen, wird aber zunächst Salzbildung mit der aci-Nitro-Verbindung eintreten. Dafür spricht u. a. die Beobachtung, daß die beständigen *Schiffschen* Basen, z. B. Benzal-anilin, nur dann Nitroessigester anlagern, wenn zusätzlich Amin als Katalysator angewandt wird, während Benzal-methylamin mit Nitroessigester unter Bildung des Methylammonium-salzes des aci-1-Nitro-2-phenyl-2-methylamino-propionsäure-äthylesters ohne Zusatz eines Katalysators reagiert. Die Salze von Nitroessigester, z. B. das Methylammonium-salz, zeigen bei der Umsetzung mit *Schiffschen* Basen ebenfalls stark katalysierende Wirkung.

WERNER FISCHER und WILHELM HARRE, Hannover: *Ein neues Verfahren zur Abtrennung und Bestimmung von Arsen.*

Arsenrichlorid läßt sich aus stark salzsaurer oder salz- und schwefelsaurer wäßriger Lösung leicht durch organische Lösungsmittel wie CCl_4 , CHCl_3 , Benzol usw. extrahieren und so von fast allen Elementen mit Ausnahme von Germanium trennen. Z. B. werden aus 9 n Salzsäure durch ein gleiches Volumen CCl_4 Arsenrichlorid zu 70 %, Germaniumtetrachlorid zu 99,5 %²⁵⁾ extrahiert, während As(V), Sb(III), Sn(IV), Se(IV), Te(IV), Hg(II) und Bor nur zu tausendstel bis zehntausendstel Prozent ihrer Menge in die CCl_4 -Phase übergehen. Da das Arsen also nur in 3-wertigem Zustand extrahierbar ist, mußte ein möglichst allgemein anwendbarer und bequemer Weg zur quantitativen Überführung des Arsens in diese Stufe gesucht werden. Am günstigsten und auch nach oxydierendem Aufschluß sicher wirkend erwies sich 10 min währendes Kochen der konzentriert-schwefelsauren Lösung mit etwas Schwefel. Nach Verdünnen, Aufkochen und Abkühlen wird diese Lösung mit konz. Salzsäure versetzt (Vol.-Verh.: konz. Schwefelsäure: Wasser: konz. Salzsäure = 2:3:7) und 3mal mit dem doppelten Volumen CCl_4 extrahiert. Beim Ausschütteln der CCl_4 -Extrakte mit wenig Wasser geht das Arsen quantitativ in die wäßrige Phase und kann in dieser unmittelbar mit KBrO_3 oder Jod titriert werden. Das Verfahren ist allgemein anwendbar und insbesondere auch für extreme Mengenverhältnisse der Partner geeignet. Im Zusammenhang mit den obigen Untersuchungen wurden Löslichkeitsgleichgewichte im System: As_2O_3 - AsCl_3 - H_2O -HCl und Dampfdrucke über salzsauren AsCl_3 -Lösungen, beides bei 18° C, gemessen. Ferner wurde die Verflüchtigung von As_2O_3 aus siedender konz. Schwefelsäure untersucht.

H. THEILE, Hannover: *Über die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in wäßrigen Lösungen seifenartiger Stoffe aus der Gasphase.*

Bei Verwendung von Antischaummitteln ist es möglich, eine Gleichgewichtseinstellung zwischen in Gasströmen enthaltenen Kohlenwasserstoffen und dem Aufnahmevermögen der Lösungen von Seifen und ähnlichen Substanzen für diese Kohlenwasserstoffe zu beobachten. Der Zerfallsdruck der Kohlenwasserstoff-haltigen Lösungen ist etwa proportional der gebundenen Kohlenwasserstoffmenge und erreicht den Dampfdruck des reinen Kohlenwasserstoffes für mittlere Molekülgrößen bei Bindung von einer Kohlenwasserstoffmolekel durch ein bis zwei Seifenmolekeln. Wenn nicht durch hohe Zähigkeit die Durchmischung gehemmt ist, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung schnell. Das kann man am ehesten verstehen, wenn das Mizellsystem in einem ständigen Aufbau und Abbau begriffen ist. Für besondere Bindungskräfte zwischen Seifenmizellen und Kohlenwasserstoffen finden sich keine Anhaltspunkte. In der Diskussion wurde der Mizell-Aufbau besprochen und angeregt zu prüfen, wie weit Diffusionseffekte die Vorgänge beeinflussen.

FRITZ UMLAND und WERNER FISCHER, Hannover: *Über die Umsetzungen, die der Chromatographie von Elektrolyten an Tonerde zugrunde liegen* (vorgetr. v. F. Umland).

1) Die Art der Adsorption von Elektrolyten an reiner Tonerde aus wäßriger Lösung ist wesentlich bestimmt durch die meist verschiedene Haftfestigkeit von Kation und Anion. Annähernd gleiche Haftfestigkeit bewirkt äquivalente Adsorption (z. B. NiCl_2). Bei ungleicher Haftfestigkeit tritt eine „hydrolytische Adsorption“ des Elektrolyten ein, die sich bei fester haftendem Anion (z. B. KCl) in einer Erhöhung des pH -Wertes äußert. Bei dem häufigeren Fall der größeren Haftfestigkeit des Kations (z. B. CuCl_2) entstehen primär H^+ -Ionen, die aber rasch die äquivalente Menge Al^{3+} in Freiheit setzen. Der Austausch gegen Al setzt, unabhängig von der Art der Tonerde, allerdings erst bei einer bestimmten Mindestkonzentration des Elektrolyten (z. B. bei 0,1 n CuCl_2) ein und nimmt mit steigender Konzentration zu. 2) Die

handelsüblichen Tonerden enthalten Alkalien oder Erdalkalien. Hier ist der eigentlichen Adsorption ein Konzentrationsunabhängiger Kationenaustausch vorgeschaltet, für den stöchiometrische Verhältnisse gelten: z. B. bindet das „Aluminiumoxyd alkalifrei“ der Firma *Woelm*, das pro g Tonerde etwa 0,13 mval austauschbares Ca^{2+} enthält, aus einer sehr verdünnten CuCl_2 -Lösung pro mval Ca^{2+} 2 mval Cu^{2+} + 1 mval Cl^- . Das Cl^- läßt sich, zusammen mit der äquivalenten Menge Cu^{2+} , durch extremes Auswaschen mit Wasser desorbieren. Die dem ursprünglichen Ca^{2+} äquivalente Menge Cu^{2+} bleibt zurück. 3) Beim Anionenaustausch an mit Säure vorbehandelter Tonerde handelt es sich um einen Austausch gegen das Anion des durch die Säurebehandlung entstandenen Al-Salzes, das auf der Tonerde adsorbiert bleibt.

Trennversuche mit zwei Kationen (Cu^{2+} und Ni^{2+}) ergaben die besten Resultate in hochverdünnten Lösungen beim Austausch gegen Ca^{2+} . In höheren Konzentrationen lassen sich mit Hilfe der „hydrolytischen Adsorption“ befriedigende Trennungen erzielen, und zwar dann, wenn ein Anion gewählt wird, dessen Haftfestigkeit der des weniger stark adsorbierbaren der beiden Kationen gleicht.

E. ASMUS, Marburg-L.: *Zur Kenntnis des Weißlichtfehlers (Filterfehlers) bei optisch-analytischen Messungen.*

Optische Geräte, bei denen die Monochromatisierung des Lichtes durch Spektralfilter vorgenommen wird, zeigen bei Messung des Extinktionsmoduls einen sog. Filterfehler. Es wird gezeigt, daß eine üblicherweise empfohlene Extrapolationsvorschrift zur Ermittlung des wahren Wertes des Extinktionsmoduls nicht richtig ist. Für eine Reihe theoretisch und praktisch wichtiger Fälle wird der Filterfehler sowohl berechnet als auch experimentell bestimmt²⁶⁾.

H. STREHLOW, Göttingen: *Der pH -Wert und das Lösungsmittel.*

Wegen des Diffusionspotentials in einer zur pH -Messung verwendeten Kette ist der pH -Wert einer wäßrigen Lösung eine thermodynamisch schlecht definierte Größe. Verschiedene Konventionen zur eindeutigen Festlegung dieses wichtigen Bestimmungsstückes für eine Elektrolytlösung differieren untereinander bis zum Betrage von etwa $1/5$ pH -Einheit für eine gegebene Lösung. Ganz erheblich größer werden die theoretischen und praktischen Schwierigkeiten, wenn man den pH -Wert einer nichtwäßrigen mit dem einer wäßrigen vergleichen will. Hierzu muß die Verschiebung der Wasserstoff-Normalpotentiale in den zu vergleichenden Solventien bekannt sein. Zwei voneinander unabhängige Methoden sind hierfür bekannt. Erstens kann aus den Normalpotentialen des Rb gegen H und den Löslichkeiten der Alkalihalogenide in den interessierenden Solventien die gegenseitige Verschiebung der Spannungsreihen berechnet werden, und zweitens kann nach der Methode *Hammets* mit Hilfe geeigneter Indikatoren die Acidität in zwei Solventien verglichen werden, womit wieder die Spannungsreihen festliegen. Ein neues drittes unabhängiges Verfahren bedient sich des Redoxnormalpotentials eines großen Redoxindikator-Ions (Ferriin, $r = 7 \text{ \AA}$), das nur wenig vom Solvens abhängen sollte. Die trotz der hohen Wertigkeit wegen des großen Radius kleine Überführungsarbeit kann abgeschätzt werden. Das Normalpotential des Ferriins in Wasser wurde durch Titration mit Cer(IV)-sulfat als Funktion des Schwefelsäuregehaltes gemessen und auf den Säuregehalt Null zu $E^0 = 1,11$ extrapoliert. In Acetonitril konnte der entsprechende Wert durch Titration mit KMnO_4 zu 0,97 Volt bestimmt werden. Hieraus berechnet sich in CH_3CN ein Wasserstoff-Normalpotential von + 0,14 Volt in guter Übereinstimmung mit den beiden erstgenannten Methoden (+ 0,14 bzw. + 0,11 Volt).

am 28. September 1952

H. HAHN, Kiel: *Über ternäre Chalkogenide.*

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über ternäre Chalkogenide²⁷⁾, die weitere Aufschlüsse über das Auftreten der beiden Spinellstrukturen liefern sollten, wurden auch die Umsetzungen von Al_2S_3 , Al_2Se_3 , Al_2Te_3 , Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2S_3 und In_2Te_3 mit den entsprechenden Chalkogeniden des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers näher untersucht. Die Umsetzung geschah durch längeres Erhitzen der innig vermischten und zur Pastille gepreßten binären Ausgangskomponenten in einem Korundtiegelchen in einem evakuierten Quarzbombchen zwischen 600–1100° C. Die röntgenographische Untersuchung ergab bis auf die Kombinationen $\text{Al}_2\text{Te}_3/\text{HgTe}$ und $\text{Ga}_2\text{Te}_3/\text{HgTe}$, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, in sämtlichen anderen Fällen die Bildung von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{X}_4$. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen ist

²⁵⁾ W. Fischer u. W. Harre, DBP. 855 702 IVb/12n v. 5. 4. 1951.

²⁶⁾ Vgl. Optik 9, 108 [1952].

²⁷⁾ H. Hahn u. W. Klingler, Z. anorg. Chem. 263, 177 [1950].

dadurch charakterisiert, daß sie gegenüber chemischen Agenzien beständiger sind als die jeweils unbeständigere der beiden binären Ausgangskomponenten, was besonders deutlich bei den Aluminium-Verbindungen zu beobachten ist. Von den hierbei erhaltenen Verbindungen hat nur ZnAl_2S_4 Spinellstruktur, und zwar die Normalstruktur. Diese geht allerdings oberhalb 900°C in Wurtzitstruktur über. Alle anderen Verbindungen sind dem Cu_2HgJ_4 bzw. Ag_2HgJ_4 isotyp. Diese Verbindungen haben nach Ketelaar²⁸⁾ ein Zinkblende-ähnliches tetragonales Gitter der Raumgruppe D_{2d}^2 mit einem Achsenverhältnis von nahezu 1. Auf Grund der bei den ternären Chalkogeniden erhaltenen Diagramme muß jedoch die c-Achse verdoppelt werden, da einige Interferenzen, die auch bei den ternären Halogeniden deutlich zu beobachten sind und von Ketelaar bei der Indizierung nicht berücksichtigt wurden, nur bei Verdoppelung der Zelle zu indizieren sind. Man erhält dann eine dem Chalkopyrit (CuFeS_2) sehr ähnliche Struktur, bei der sich die Metalle geordnet auf die Tetraederlücken des Nichtmetallgitters verteilen. Die Bildung eines Spinellgitters scheint bei diesen Verbindungen infolge der stärker hervortretenden Polarisationskräfte und der damit verbundenen Tendenz zur tetraedrischen Koordination auch bei den 3-wertigen Metallen nicht mehr möglich zu sein.

Aussprache:

Suhrmann, Braunschweig: Wurden die elektrischen Leitfähigkeiten untersucht? Vortr.: Bisher noch nicht. Klemm, Münster: Besonders interessant wäre eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, was mit Hilfe von Preßpastillen möglich sein dürfte. P. W. Schenk, Seelze: Wurde im System $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$ Lichtempfindlichkeit der Substanzen ähnlich wie beim reinen ZnS beobachtet? Vortr.: Die Lichtempfindlichkeit wurde hier nicht beobachtet.

E. WICKE und H. FRIZ, Göttingen: Die Explosionsmethode zur Bestimmung der Dissoziationsenergie des Fluors (vorgetr. von H. Friz).

In einer druckfesten Stahlkugel wurden Fluor-reiche F_2 - H_2 -Gemische mit und ohne Fremdgaszusatz (HF , Ar) elektrisch gezündet. Zur Aufnahme des zeitlichen Druckverlaufes diente eine kapazitive Druckmeßdose mit Verstärker und Schleifenzillograph. Oberhalb bestimmter H_2 -Gehalte der Ausgangsmischung verlief die Umsetzung detonationsartig; die Grenze zwischen Explosion und Detonation in Abhängigkeit von Wasserstoff- und Fremdgasgehalt konnte abgesteckt werden. Aus den bei den Explosionen erreichten Druckspitzen berechnete sich die Dissoziationsenergie des Fluors zu $37,0 \pm 2$ kcal/mol.

Mit derselben Versuchsanordnung wurden Cl_2 - F_2 -Explosionen untersucht, welche die Bildungswärme des ClF aus den Elementen B_0 (ClF) = $11,7 \pm 0,5$ kcal/mol ergaben. Hieraus berechnet sich mit der spektroskopisch gemessenen Dissoziationsenergie des ClF in die Atome $D_0(\text{F}_2)$ = $37,2 \pm 1$ kcal/mol, wenn man den Zerfall des $^3\Pi_0^+$ -Zustandes des ClF in $\text{Cl}(^2P_{1/2})$ und $\text{F}(^2P_{3/2})$ annimmt.

Aussprache:

Theile, Hannover: Bei der Untersuchung der Zersetzung von NH_3 in der Knallgasflamme blieben stets NH_3 -Reste unzerlegt, und zwar proportional der Oberfläche der Bombe. Sind hier evtl. ähnliche Effekte möglich? Vortr.: Derartige Fehler würden bei der von uns benutzten Kugel innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Kontrollbestimmungen mit Cl_2 - H_2 -Gemischen ergaben gute Meßwerte. Wicke, Göttingen: Während der Druckanzeige kommt es noch nicht zum Temperatureausgleich. Die dadurch verursachte Abweichung läßt sich aber rechnerisch eliminieren. Jonas, Leverkusen: Laut älteren Literaturangaben sind H_2 und F_2 nicht mischbar. Vortr.: Es kommt wohl dabei auf die näheren Versuchsbedingungen an (Gefäßwände, Reinheit der Gase).

J. ENDELL, Clausthal: Aufbau und Eigenschaften von Braunkohlenaschen.

Die bei der Verbrennung von Braunkohlen anfallenden Aschen bereiten vielfach Schwierigkeiten innerhalb des Kessels und werden heute noch weitgehend als Abfallprodukte verworfen.

Nach einer Kennzeichnung und Gegenüberstellung der verschiedenen Aschen wird zunächst die Bildung und Entstehung der Aschen aus den anorganischen Bestandteilen und den mineralischen Verunreinigungen der Kohle untersucht. Der an die Kohlesubstanz gebundene Kalk bindet bei der Verbrennung den Kohleschwefel zu Calciumsulfat oder bleibt als freies Calciumoxyd zurück. Durch Verunreinigungen wird die Bildung des Calciumsulfates erschwert oder auch verhindert.

Die physikalischen Eigenschaften der Aschen sind durch die außerordentliche Feinheit bei einer mittleren Korngröße von $3-15 \mu$ und entsprechend hohe spez. Oberfläche gekennzeichnet. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen deutlich die Kugelgestalt luftgranulierter Schlackentröpfchen erkennen.

Die chemischen Eigenschaften sind durch die freien Oxyde, Sulfate und die Schmelzphase bestimmt. Hierbei ist die Löslichkeit der Erdalkalioxyde von entscheidender Bedeutung. Das Re-

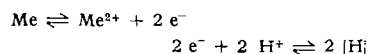
aktionsvermögen der Erdalkalioxyde beeinflusst daher maßgeblich das Verhalten der Aschen gegenüber feuerfesten Stoffen in der Feuerung wie auch ihre Verwertbarkeit als Rohstoff für die Industrie der Steine und Erden.

Aussprache:

Patat, Hannover: Wurde die Einwirkung der Aschen auf den Koks untersucht? Vortr.: Ja. Einige Tastversuche ergaben eine Beeinflussung des Grades der Verkokung durch die freie Tonerde und Kieselsäure der zersetzten Tone. —: Kann man auf Grund der Untersuchungen den Verbleib des Schwefels steuern? Vortr.: Es ist eine Frage der Temperatur und der Verunreinigungen. Bei hohen Temperaturen und vielen Verunreinigungen wird der Schwefel leicht ausgetrieben, bei niedrigen Temperaturen bleibt er in der Asche.

W. BRECKHEIMER, Berlin-Charlottenburg: Über das elektrochemische Verhalten von aktivem Eisen, Kobalt und Nickel.

Das elektrochemische Potential einer Eisenelektrode verhält sich im sauren Gebiet wie das einer Wasserstoff-Elektrode und fungiert erst bei pH-Zahlen über 5, abhängig von der Anionenart, wie eine Metallelektrode. Man hat als einfachen Ausdruck dieses Verhaltens die Gleichungen



zu berücksichtigen. ($[\text{H}]$ am Metall sorbierter atomarer Wasserstoff.) Bemerkenswert ist die starke Abhängigkeit beider Potentiale von der Anionenart. Die Potentiale lassen sich berechnen durch die Annahme, daß die Wasserstoff-Atome vom Eisen legierungsartig gebunden werden. Die Elektrode weist eine Wasserstoff-Überspannung auf. Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei den Metallen Nickel und Kobalt festgestellt.

G. RIENÄCKER, H. BREMER und S. UNGER, Rostock: Oberfläche und katalytische Eigenschaften von Metallpulvern (vorgetr. von H. Bremer).

Die katalytischen Eigenschaften von Silber- und Kupfer-Pulver gegenüber dem HCOOH -Zerfall wurden in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur untersucht und gleichzeitig die Oberflächengröße der einzelnen Pulver nach Brunauer, Emmett und Teller gemessen. Die Aktivität (= Reaktionsgeschwindigkeitskonstante), die Aktivierungsenergie und entsprechend das temperaturunabhängige Glied $\log \alpha$ ändern sich mit der Frittung und Sinterung (im Wasserstoff-Strom) beträchtlich; besonders die Aktivität sinkt keineswegs einsinnig mit zunehmender Frittung ab.

Die „spezifische Aktivität“ (= Aktivität/Oberflächengröße) zeigt einen gleichsinnigen Verlauf wie $\log \alpha$, sie steigt im Gebiet der Frittung mit steigender Vorerhitzungstemperatur an. Daraus wird geschlossen, daß mit zunehmender Frittung ein immer größerer Bruchteil der Oberfläche aktiv wird; erst bei Sinterung fällt dieser merklich ab. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten werden als Arbeitshypothese in Betracht gezogen.

Aussprache:

Brötz, Oberhausen-Holten: Resultiert ein besserer Umsatz evtl. daraus, daß beim Tempern die Poren verändert werden, z. B. mit steigender Vorbehandlungstemperatur die kleinen Poren verschwinden, die größeren Poren aber erweitert werden? Bei niedriger Vorbehandlungstemperatur hätte man dann also eine unvollkommene Ausnutzung der Oberfläche zu berücksichtigen. Vortr.: Wenn das im beträchtlichen Maße der Fall ist, müßte infolge Diffusionshemmung in den engen Poren eine andere Reaktionsordnung als die 0. gefunden worden sein, die Reaktion verläuft aber eindeutig nach der 0. Ordnung. Wicke, Göttingen: Die vom Vortr. gefundene Reaktion 0. Ordnung der Zersetzung der Ameisensäure kann unter Umständen durch die Beteiligung von Zersetzungsprodukten hervorgerufen sein. Es wird angeregt, die Chemisorption zu prüfen.

W. ENGEL, Berlin: Organische Kieselsäure-Verbindungen im Roggenhalm.

In Roggenhalmen verschiedener Wachstumsstadien konnten, im Sinne der von Holzapfel postulierten organischen Bindungsform der Kieselsäure im Organismus, präparativ organische Si-Komplexe nachgewiesen werden.

Mit heißem Wasser oder Methanol lassen sich nach Vorbehandlung mit Methanol/Benzol-Gemisch aus der Halmwand labile organische Si-Verbindungen erhalten, die sehr leicht in den anorganischen, unlöslichen, polymeren SiO_2 -Zustand übergehen. Zu einem kleinen Teil aber konnten sie auch als ätherlöslicher, organischer Si-Komplex abgetrennt werden. Als Zuckerkomponente in diesem Si-Komplex wurde Galactose im Verhältnis SiO_2 :Zucker = 2:1 nachgewiesen. Verschiedene Ergebnisse deuten auf ein reelles Bindungsverhältnis SiO_2 :Galactose. Ob die den Si-Komplex in den Ätherextrakt stets begleitenden Fettkomponenten und Phosphorsäure neben einer geringen Menge einer Pentose mit diesem in engerer Beziehung stehen, konnte bisher nicht eindeutig entschieden werden.

²⁸⁾ J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. 80, 190 [1951].

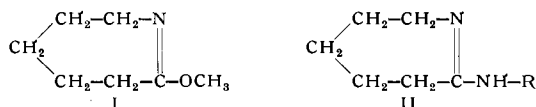
physiologischen Aufgabe verschiedene Veresterungsstufen im pflanzlichen Organismus eingeht. Ungefähr 18 % der in der Halmwand eingebauten Kieselsäure müssen aber fest an die Gerüst-cellulose oder in diese eingebaut sein, da sich diese Si-Menge erst nach Lösung der Cellulose in Cuproxam abtrennen läßt. [VB 413]

am 10. Juni 1952

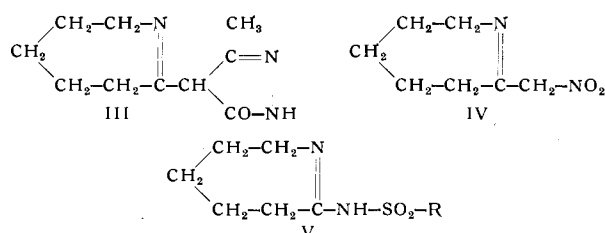
H. BREDERECK, Stuttgart: *Reaktionen mit Formamid.*

α -Phenylendiamin gab mit Formamid Benzimidazol und allgemein mit Säureamiden die entsprechenden 2-Alkylbenzimidazole. Die Umsetzungen mit den Amiden der Dicarbonsäuren verliefen analog. Mit Oxamid entsteht Dibenzimidazolyl, mit Malonsäureamid Dibenzimidazolyl-methan, mit Bernsteinsäureamid Dibenzimidazolyl-äthan. Aliphatische und aromatische Acyloine geben mit Formamid Imidazol. Der Mechanismus der Reaktion wurde erläutert und dabei als Zwischenprodukt ein α -Aminoketon bzw. ein Oxazol angenommen. Demgemäß ließen sich α -Amino-ketone, aber auch unter reduzierenden Bedingungen die Vorstufen, α -Iso-nitroso-ketone, in Imidazole überführen. Ebenso konnten zahlreiche Oxazole mit Formamid in Imidazole umgewandelt werden. Schließlich geben auch Halogenketone mit Formamid Imidazole.

Der durch Methylierung von Caprolactam mit Dimethylsulfat leicht zugängliche Caprolactim-O-methyläther^{1, 2)} (I) ist zu zahlreichen Umsetzungen fähig. Durch Erhitzen mit höheren Alkoholen in Gegenwart von etwas Natrium sind leicht Umätherungen möglich, wobei Methylalkohol abgespalten wird. Der Geruch dieser höheren Äther, welcher z.T. an den von Terpenen erinnert und zugleich etwas amin-artig ist, erwies sich in Riechstoff-Kombination als interessant. Phenole lassen sich nicht in gleicher Weise mit Caprolactimäther umsetzen.



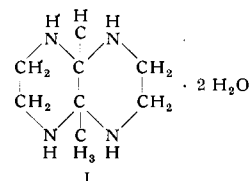
Da der Caprolactim-O-methyläther ein cyclischer Iminoäther ist, kann er leicht mit allen möglichen aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Aminen umgesetzt werden²⁾, wobei amidin-artige Produkte der allgemeinen Formel (II) entstehen. Überraschenderweise reagieren auch Amine, welche praktisch keine basischen Eigenschaften mehr besitzen wie z. B. Aminotriazol und Aminotetrazol in gleicher Weise. Von diesem Befund ausgehend wurde auch die Umsetzung des einfachen 3-Methyl-5-pyrazolons versucht. Dabei stellte es sich heraus, daß diese Verbindung mit ihrer aktiven Methylengruppe reagiert hat. Unter Abspaltung von Methylalkohol wird eine neue C—C-Bindung aufgebaut (III). Diese Reaktion läßt sich auf viele Verbindungen mit aktiver Methylengruppe übertragen, z. B. auf Acetessigester, Acetylaceton, Cyanessigester, Malonester, Barbitursäure, Rhodanin und zahlreiche Pyrazolone. Auch das einfache Nitromethan ergibt durch Erhitzen mit Caprolactimäther eine Verbindung dieses Typs³⁾ (IV).



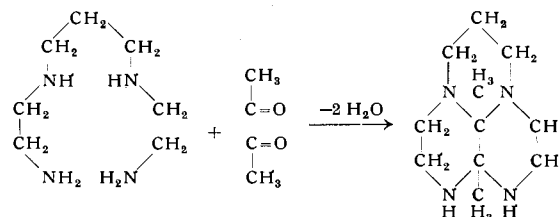
spaltung von Methylalkohol, wobei an Stelle der OCH_3 -Gruppe die Sulfamid-Gruppe eintritt (V). Die Reaktion wurde mit aliphatischen und aromatischen Sulfamiden vorgenommen, wobei allerdings nur Sulfamide primärer Amine verwandt werden können. Sie gelingt auch mit Sulfurylamid, das nur mit einer Amino-Gruppe in die Molekel eintritt. Es wurde darauf hingewiesen, daß Caprolactim-O-methyläther auch in anderer Weise reagieren kann, indem diese Verbindung nämlich z. B. auf Mercaptane vom Typ des Mercaptobenzthiazols methylierend wirkt, wobei Caprolactam zurückgebildet wird.

Die Nachweismethoden von *Piccard*⁴⁾ – Jodfarbe – und von *Davidson*⁵⁾ – Solvataion von Eisen(III)-rhodanid – werden in Mikroverfahren abgewandelt und kritisch verglichen. Die Eisen(III)-rhodanid-Methode zeigte sich eindeutig überlegen und ist bei Abwesenheit von N und S recht zuverlässig. Es wird ferner ein neues, allgemein anwendbares Verfahren beschrieben, das auf der Crackung der zu untersuchenden Substanz (3–5 mg) im N_2 -Strom an einem Pt-Kontakt beruht. Das hierbei u. a. entstehende CO wird in der Vorlage mit CuCl absorbiert und mit Palladiumsalz nachgewiesen.

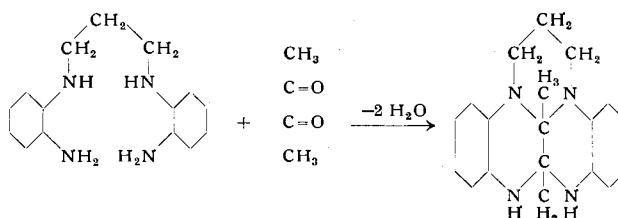
Durch Umsetzung von 2 Mol Äthylendiamin mit 1 Mol Diacetyl in Benzol wurde eine kristallisierte Verbindung erhalten, die auf Grund der Analysenergebnisse die Formel I zugeschrieben wird.



Das zugrunde liegende Ringsystem wird in Analogie zum Naphthdioxan als Naphthpiperazin bezeichnet. Die Formulierung dieser Verbindung als 9,10-Dimethyl-naphthpiperazin-dihydrat wird dadurch bestätigt, daß es gelang, durch Kondensation von Diacetyl mit N,N'-Bis-(2-amino-äthyl)-1,3-diaminopropan eine kristallisierte Verbindung zu erhalten, deren Analyseergebnisse zeigen, daß es sich um 1,8-Trimethylen-9,10-dimethyl-naphthpiperazin handeln muß.



Durch Kondensation von Benzotriazol mit 1,3-Dibrompropan wurde 1,1'-Trimethylen-bis-(benzotriazol) erhalten. Die hydrierende Spaltung dieser Verbindung ergab N,N'-Bis-(2-amino-phenyl)-1,3-diamino-propan, das durch Kondensation mit Diacetyl, 1,8-Trimethylen-9,10-dimethyl-2,3,6,7-dibenz-naphthpiperazin ergab.



¹) P. Schlack, A. P. 2356622.

²⁾ R. E. Benson, T. L. Cairns, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2115 [1948].

a) Farbenfabriken Bayer, S. Petersen, DBP.-Anm. F. 5300 v. 21. 12. 1950.

⁴) *Helv. chim. Acta* 5, 243 [1922].

⁵⁾ Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 12, 40 [1940].