

Zuschriften

Die Mischungslücke im System Barium-Bariumchlorid

Von Dozent Dr. HARALD SCHÄFER und
Dr. ANDREAS NIKLAS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie der Metalle, Stuttgart

Cubicciotti und Thurmond¹⁾ haben die Systeme Ba—BaCl₂, Ba—BaBr₂, Sr—SrBr₂, Sr—SrJ₂ und Ca—CaCl₂ untersucht. Die Aufnahme der Liquiduskurven und der Dreiphasenpunkte geschah durch thermische Analyse. Die hier besonders interessierende Zusammensetzung der beiden nebeneinander auftretenden, flüssigen Phasen wurde dagegen durch chemische Analyse von abgeschreckten Proben ermittelt. Dabei wurde angenommen, daß sich die Zusammensetzung der beiden Phasen beim Abschrecken nicht verändert. In allen Fällen beobachteten Cubicciotti und Thurmond so eine ausgedehnte Mischungslücke im flüssigen Zustand, die bei den gewählten Höchsttemperaturen (1000–1100° C) in keinem Falle geschlossen war (Bild 1).

Bei den eigenen Untersuchungen mit Barium-Bariumchlorid-Schmelzen wurde mit Molybdän-Tiegeln und in Argon-Atmosphäre gearbeitet. Die Anordnung zur thermischen Analyse war so empfindlich, daß die Entmischung der homogenen Schmelze in zwei flüssige Phasen gut erfaßt werden konnte. Diese Ergebnisse wurden noch dadurch überprüft, daß bei der Gleichgewichtstemperatur entnommene Schöpfproben analysiert wurden. Dadurch ergab sich eine vollständige Bestätigung der durch thermische Analyse gefundenen Entmischungslinie. Bild 2 bringt diese Ergebnisse. Hier nach reicht die Mischungslücke bei der Dreiphasentemperatur (878° C) von 15 bis 93 Mol-% Barium (Rest BaCl₂). Die Mischungslücke ist bereits bei 1010° geschlossen.

Bemerkenswert ist auch die erhebliche Löslichkeit von Barium im festen Bariumchlorid.

Auf weitere Einzelheiten soll erst später eingegangen werden, weil — z. B. im Gebiet der α - β -Umwandlung des Bariumchlorids — noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

Eigene Abschreckversuche haben gezeigt, daß es nicht gelingt, die Gleichgewichtszusammensetzung des flüssigen Zweiphasengebiets einzufrieren. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Mischungslücke nicht nur im System Ba—BaCl₂, sondern auch

¹⁾ D. D. Cubicciotti u. C. D. Thurmond, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2149 [1949].

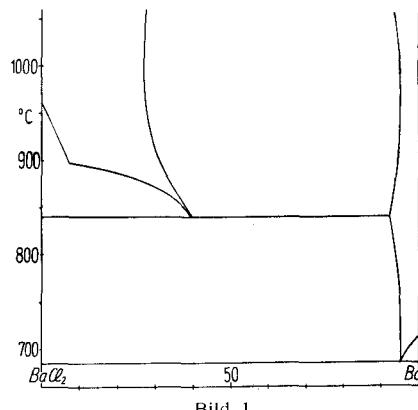


Bild 1
Das binäre System Ba/BaCl₂ nach Cubicciotti und Thurmond

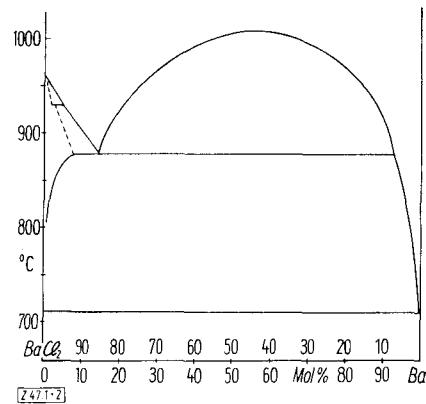


Bild 2
Das binäre System Ba/BaCl₂ nach eigenen Messungen

bei den anderen eingangs genannten Systemen durch die Arbeitsweise von Cubicciotti und Thurmond nicht richtig erfaßt worden ist.
Eingeg. am 18. Oktober 1952 [Z 47]

Versammlungsberichte

Südwestdeutsche Dozententagung in Freiburg/Br.

vom 5. - 9. Oktober 1952

Die von etwa 300 Teilnehmern besuchte Tagung wurde am 6. Oktober mit der Einweihung des ersten Neubaues des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg eröffnet. Der Direktor des Freiburger Chemischen Instituts, Prof. Dr. Lüttringhaus, begrüßte die Gäste und dankte allen am Aufbau des Instituts beteiligten Stellen. Prof. Dr. Klemm, Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker, sprach über die allgemeine Lage der chemischen Hochschulinstitute. Anschließend hielten ehemalige Freiburger Dozenten Vorträge aus ihren Arbeitsgebieten.

am 6. Oktober 1952

R. SCHWARZ, Aachen: Subhalogenide des Siliciums und Germaniums.

Das 1939 zum ersten Mal beschriebene Siliciummonochlorid SiCl_(X) entsteht, wie eine neuere Untersuchung gezeigt hat, aus langketten gesättigten Siliciumchloriden über interessante Zwischenstufen, deren erste der Formel Si₁₀Cl₁₈ entspricht. Dieser noch in organischen Lösungsmitteln löslichen und daher betreffs ihres Molekulargewichts charakterisierbaren Verbindung wird die Struktur eines Perchlor-silicodecalins zuerteilt. Sie erleidet ab 290° eine Veränderung im Sinne einer pyrogenen Kondensation, wobei gesättigte niedere Chloride frei werden. Es entstehen offenbar hochkondensierte ringförmige Verbindungen, deren Molekulargewicht bis zu 5000 verfolgt werden kann. Bei 340° ist die Bildung des unlöslichen hochpolymeren Monochlorids beendet. Die

thermische Zersetzung dieses Subchlorids führt zu einem röntgenamorphen Silicium, das erst nach längerem Temperiern bei 800° in den kristallinen Zustand übergeht. Ein dem Siliciummonochlorid analoges Germanium-monochlorid kann bei der thermischen Zersetzung des Germanium-tetrachlorids im Abschreckrohr erhalten werden. Dabei entsteht ein sehr instabiles Chlorid der Formel Ge₂Cl₆. Gleichzeitig wird bei dieser Reaktion im Gegensatz zum Silicium auch das Germaniumdichlorid GeCl₂ gebildet.

WERNER FISCHER und W. HARRHE, Hannover: Ein neues Verfahren zur Abtrennung und Bestimmung von Arsen¹⁾ (vorgetragen von W. Fischer).

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: Strukturelemente im Silica-Gel.

Für die Aufklärung der Hydrolyse von Tricalciumsilicat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca-Hydroxyd} + \text{Kieselsäure} \rightarrow \text{Ca-Silicathhydrate}$) muß die chemische Analyse der Zwischen- und Endprodukte durch elektronenmikroskopische Analyse ergänzt werden. Dabei bereiten Kieselsäure-Niederschläge Schwierigkeiten, weil sie als Gele entweder elektronenmikroskopisch nicht auflösbar sind oder eine zu große Mannigfaltigkeit von Aggregationsformen

¹⁾ Vgl. Vortrag, Chemie-Doz.-Tagung Braunschweig, vgl. diese Ztschr. 64, 600 [1952]. W. Fischer u. W. Harre, DBP-Anmeldung F 5959 IVb/12n v. 4. 4. 1951.

hervorrufen. *H. W. Kohlschütter* und *W. Degenhard* untersuchten deshalb systematisch reine SiO_2 - und Kieselsäurepräparate in Form von 1.) SiO_2 -Aerosolen, 2.) dünnen Kieselsäure-Filmen, 3.) feinsten Pulvern von Silica-Gel.

1.) Aerosole (die durch Verbrennung flüchtiger Si-Verbindungen entstehen) enthalten Flocken, in denen SiO_2 -Tropfen oberflächlich zusammengesintert bzw. verschmolzen sind. Der Aufbau der Flocken kann durch Umsetzung mit Flußsäure anschaulich gemacht werden. 2.) In kleinen Tropfen wurden elektronenmikroskopisch homogene Kieselsäure-Gele durch Eindampfen verdünnter Lösungen von niedermolekularer Kieselsäure hergestellt. Es wurden die Faktoren ermittelt, die den Übergang zu elektronenmikroskopisch heterogenen Kieselsäure-Gele verursachen. Die sog. Körnung der Kieselsäure-Gele erwies sich als eine sekundäre Eigenschaft, die auf dem ungleichen Fortschritt der Kondensation an verschiedenen Stellen der Gel-Masse beruht. 3.) Bei dem Pulverisieren eines spröden Korns von Silica-Gel erscheinen Bruchstücke von planarem Habitus. Die Eigenschaften dieser Bruchstücke und die Beobachtungen am plastischen Kieselsäure-Gel führen zu der Annahme, daß bei dem üblichen Trocknungsvorgang Kieselsäure-Gel \rightarrow Silica-Gel (überhitzter) Wasserdampf in der allmählich erhärtenden Gel-Masse eingeschlossen wird und schließlich aus dieser ausbricht; dadurch wird der Gel-Masse mechanisch eine Struktur aufgeprägt. Die planaren Strukturelemente gehören zur Grobstruktur des Silica-Gels. Ein Vergleich des hydrophilen Silica-Gels ($\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})$) mit dem analogen Polymethyl-siloxan ($(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$), den *H. W. Kohlschütter* und *G. Schulz* im Hinblick auf die Bedeutung der beiden Adsorbentien für die chromatographische Analyse durchführten, zeigte, daß die für Silica-Gel charakteristischen Strukturelemente durch die Einführung der Methyl-Gruppen verloren gehen und daß eine mit den hydrophoben Eigenschaften erklärbare Aggregationsform entsteht.

W. HÜCKEL, Tübingen: *Retropinakolinumlagerung in der Fenchon-Reihe*.

Bei der Umsetzung mit salpetriger Säure ergeben: α -Fenchylamin an Kohlenwasserstoffen α - und ζ -Fenchol, ein wenig Cyclo-Fenchen, eine Spur Limonen, an Alkoholen α - und β -Fenchol, α -Fenchhydrat und α -Terpineol.

β -Fenchylamin gibt an Kohlenwasserstoffen α -Fenchen, Cyclo-Fenchen in größerer Menge als α -Fenchylamin, an Alkoholen α -Fenchhydrat, eine Spur Fenchol. In keinem Falle entstehen β -, γ - und δ -Fenchen oder diesen Kohlenwasserstoffen entsprechende Alkohole. Wenn bei anderen Reaktionen Verbindungen dieser Konstitution gebildet werden, so entstehen sie also nicht über ein Fenchyl-Kation.

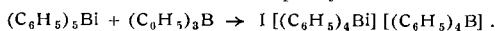
C. SCHÖPF, Darmstadt: *Versuche zur Synthese des Scopinons²⁾*.

G. WITTIG, Tübingen: *Neues über Polyphenyl-metalle*.

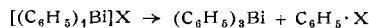
Nach der Synthese der homöopolaren Verbindungen Pentaphenyl-phosphor-, -arsen und -antimon sowie Tetraphenyl-tellur³⁾) konnte jetzt auch das Pentaphenyl-wismut⁴⁾) zugänglich gemacht werden, als man Triphenyl-wismut-dichlorid mit Phenyllithium bei -80° umsetzte:



Das in violetten Nadeln kristallisierende Präparat zersetzt sich um 105° unter schwacher Verpuffung. Mit Triphenylbor liefert es das farblos kristallisierende Tetraphenylborat I:

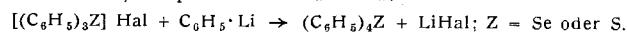


Aus Pentaphenyl-wismut ließen sich weitere Bismutoniumsalze gewinnen, die bislang unbekannt waren und deren Zersetzungstendenz:



von der Polarisierbarkeit des Anions X bestimmt ist.

Ebenfalls beim Operieren bei tiefen Temperaturen glückte die Synthese des zitronengelb kristallisierenden Tetraphenyl-selens⁵⁾ und des hellgelbe Tafeln bildenden Tetraphenyl-schwefels⁵⁾ entsprechend dem Schema:



Schließlich ist zu erwähnen, daß sich Triphenyljod aus Phenyljodidechlorid und Phenyl-lithium bei -80° darstellen läßt. Seine tiefgelben Nadeln detonieren bei Raumtemperatur, während ätherische Suspensionen unter 0° Umsetzungen eingehen, über die berichtet wird.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 591 [1952].

³⁾ Vgl. *G. Wittig* u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 577, 26, 39 [1952].

⁴⁾ *G. Wittig* u. *K. Clauß*, Liebigs Ann. Chem., erscheint demnächst.

⁵⁾ *H. Beutler*, Dissert. Tübingen [1952].

G. V. SCHULZ, Mainz: *Gute und schlechte Lösungsmittel für Hochpolymere⁶⁾*.

W. KERN, Mainz: *Über das Hydrazid der Polyacrylsäure*.

Aus Polyacrylsäure-äthylestern erhält man mit Hydrazin unter vorsichtigen Reaktionsbedingungen Polyacrylsäure-hydrazide, die in Wasser löslich sind. Unter bestimmten Bedingungen gehen diese löslichen Produkte in unlösliche, vernetzte Produkte über. Man kann Polyacrylsäure-hydrazid ähnlich wie die Girard-Reagenzien zur Abtrennung von Aldehyden oder Ketonen von anderen Neutralstoffen verwenden; das unlösliche Hydrazid erlaubt eine sehr einfache Arbeitsweise.

Polyacrylsäure-hydrazid bildet auch mit solchen Aldehyden Hydrazone, die mit Diazoverbindungen kuppeln. Man erhält so polymere Farbstoffe, die man auch auf der Faser erzeugen kann. Es ist noch zu entscheiden, ob es sich um polymere Azo-farbstoffe oder um polymere Formazane handelt.

Mit salpetriger Säure bildet das polymere Hydrazid ein hoch-explosives, polymeres Azid; sein Abbau zu dem zu erwartenden löslichen Polyvinylamin ist noch nicht gelungen.

H. HOFMANN, *E. KRAUSSHAAR* und *H.J. STAUDINGER*, Mannheim: *Weitere Beiträge zur Biosynthese der Nebennierenrindenhormone*.

Anknüpfend an bekannte Tatsachen der Biosynthese der Corticosteroide (*Pincus*, *Weltstein*, *Staudinger*) werden einige neue Belege besprochen. Unsere Untersuchungen mit Nebennierenhomogenaten beziehen sich nicht, wie die anderer Autoren, ausschließlich auf die 11-Oxylierung, sondern auf die gesamte Biosynthese der Hormone, die wahrscheinlich vom Cholesterin ausgeht und zu Corticosteron und 17-Oxycorticosteron führt. Auf die Bedeutung der C_4 -Dicarbonsäuren als Wasserstoffüberträger im Sinne *Szent-Györgyi's* wird hingewiesen. Die beiden Systeme Fumarsäure \rightleftharpoons Bernsteinsäure bzw. Apfelsäure \rightleftharpoons Oxalessigsäure haben dabei möglicherweise verschiedene Angriffspunkte im Verlauf der Biosynthese.

Der biochemische Wirkungsmechanismus der Ascorbinsäure war bislang nicht ganz verständlich. Im Gegensatz zu den C_4 -Dicarbonsäuren verursacht die Ascorbinsäure keinen vermehrten O_2 -Verbrauch des überlebenden Nebennierenkreis, obgleich auch hier die Biosynthese deutlich gefördert wird. Setzt man den Ansätzen neben der Ascorbinsäure aber noch Ascorbinsäureoxydase zu, so steigt der Sauerstoff-Verbrauch und auch die Biosynthese der Corticosteroide an. Die in Geweben normalerweise gehemmte Dehydrierung der Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure wird durch die Ascorbinsäureoxydase beschleunigt (*Wachholder*). Die Dehydroascorbinsäure wirkt nun ihrerseits als Wasserstoff-acceptor. Also ist die bisher ungeklärte Wirkungsweise und Bedeutung der Ascorbinsäure in der Nebennierenrinde ihre Funktion als Wasserstoff-Überträger und damit als Aktivator der Corticosteroid-Biosynthese. Ihr Angriffspunkt ist von dem der C_4 -Dicarbonsäure verschieden.

E. ASMUS, Marburg/L.: *Photometrische Bestimmung von Chlor in Trink-, Bade- und Abwässern*.

Es wird eine Vorschrift zur optischen Bestimmung von elementarem Chlor im Wasser gegeben. Die neue Bestimmungsmethode hat gegenüber der allgemein üblichen o-Tolidin-Methode den Vorteil größerer Selektivität. Sie spricht nicht wie die o-Tolidin-Methode auf ein bestimmtes Oxydationspotential an, sondern ist spezifisch für Chlor und Brom. Die beiden Halogene werden in quantitativer gleicher Weise angezeigt, so daß in Wässern, die Chlor neben Brom enthalten, der Gesamtchlorgehalt bestimmt werden kann. Die Methode ist im Gegensatz zur o-Tolidin-Methode unempfindlich gegen Eisen(III), Mangan(III,IV), Nitrit und Kohlendioxyd. Eine in Untersuchung befindliche weitere, um eine Zehnerpotenz empfindlichere Bestimmungsmethode wird erwähnt.

G. DENK, Karlsruhe: *Alkalimetrische Bestimmung zweier Metalle*.

Salze von Ca , Zn , Cd , Hg , Pb und Ni können bei Siedetemperatur mit NaOH gegen Kresolphthalein titriert werden. Der Indikator schlägt bei einem Teil der Verbindungen um, wenn sich ein basisches Salz gebildet hat, bei den andern, wenn Hydroxyd vorliegt. Ca -, Sr - und Ba -Salze können mit Sodalösung direkt gegen Thymolblau als Indikator titriert werden. Die Bestimmung des Bariums läßt sich für eine indirekte Bestimmung von Sulfat verwenden. Liegen saure Lösungen vor, dann wird erst in einem Teil der Lösung die freie Säure gegen Methylrot ermittelt und dann in einem anderen Teil bei 100° der Gesamtalkaliverbrauch gegen Kresolphthalein bzw. Thymolblau.

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 553 [1952].

W. RÜDORFF und **P. ZANNIER**, Tübingen: *Die maßanalytische Bestimmung des Kaliums über das Kaliumtetraphenylborat.*

Für die bekannte Bestimmung des Kaliums als $K[B(C_6H_5)_4]$ mit „Kalignost“, $Na[B(C_6H_5)_4]$, wurde eine argentometrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die von der Löslichkeit des Kaliumsalzen und der Unlöslichkeit des Silbersalzes in Aceton Gebrauch macht. Die Methode erlaubt die Bestimmung von Kalium neben großen Mengen von Na, Li, Erdalkalien, Al, Cr, Zn sowie neben Fe nach Maskierung durch NaF und neben Mn, Co, Cu nach Maskierung mit Komplexon (Trilon B). Aus Leitfähigkeitsmessungen wurden folgende Löslichkeitsprodukte bei 17° bestimmt: $K[B(C_6H_5)_4] : 5 \cdot 10^{-9}$, $Rb[B(C_6H_5)_4] : 8 \cdot 10^{-10}$, $Cs[B(C_6H_5)_4] : 5 \cdot 10^{-10}$.

HARALD SCHÄFER, Stuttgart: *Chloride mit Homogenitätsgebieten* (nach Untersuchungen mit L. Bayer, A. Niklas und B. Morcher).

Eisen(III)-chlorid vermag bei 284° C bis zu 0,13 Mol-% Di-chlorid in fester Lösung aufzunehmen. Die mit der homogenen $FeCl_3 - FeCl_2$ -Phase im Gleichgewicht stehenden Chlor-Druke wurden in Abhängigkeit von der Bodenkörperzusammensetzung gemessen.

Sublimiert man Eisen(III)-chlorid bei $280 - 290^\circ$ C in Gegenwart eines Chlor-Drucks, der den Zerfall des Eisen(III)-chlorids in Chlor und eine $FeCl_2$ -Phase noch gerade verhindert, so lassen sich Eisen(III)-chlorid-Einkristalle gewinnen, die weniger Chlor enthalten, als der stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht.

Das System $Ba - BaCl_2$ wurde ebenfalls untersucht. Hierbei wurden thermische Analysen ausgeführt, Schöpfproben genommen und Abschreckversuche gemacht. Es ergab sich, daß das feste $BaCl_2$ bei 878° C bis zu ungefähr 7 g-Atome Ba auf 93 g-Mol. $BaCl_2$ in homogener Phase aufnehmen kann. Diese teilweise Mischbarkeit im festen Zustand ist besonders deshalb auffallend, weil auch im flüssigen Zustand nur eine beschränkte Mischbarkeit besteht. Unterhalb $\sim 1010^\circ$ C existiert ein flüssiges Zweiphasensystem. Erst über dieser Temperatur liegt vollständige Mischbarkeit vor.

H. KREBS, Bonn: *Der Einfluß der Polarisationskräfte auf Art und Eigenschaften anorganischer Gittertypen.*

Die Entstehung von Schichtengittern z. B. des CdJ_2 -Typs wird in den Lehrbüchern der Kristallchemie mit einer dipolartigen Verzerrung der Anionen begründet. In Wirklichkeit dürfte es sich um Multipole handeln, wo die Polarisationskräfte dann besonders groß werden, wenn sie in Richtung auf ein Ion, z. B. Anion, einwirken, in denen die ψ -Funktionen der äußeren Elektronen große Werte annehmen. Für Anionen mit Edelgaskonfiguration bedeutet dies, daß die Polarisationskräfte die Ionen so anzuordnen suchen, daß sie in den Richtungen eines Tetraeders wirksam werden, sofern es zu einer Hybridbildung zwischen s- und p-Elektronen kommt bzw. in den Richtungen eines Oktaeders, wenn die Hybridbildung nicht eintritt.

Im CdJ_2 - und ähnlichen Gittern besetzen die Metallionen drei von den vier Tetraederpositionen. Stark polarisierende Metallionen bewirken eine Verringerung der Kation-Anion Abstände. Im Brucit-Gitter wird der Wasserstoff in der vierten Tetraederposition fixiert. Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den OH-Gruppen sind so nicht mehr möglich, wohl aber können H-Brücken gebildet werden mit eingelagerten Wassermolekülen bzw. Komplexen wie $(H_2O)_3Co(OH)_3$ usw. Dies ist die Ursache für die Entstehung der von W. Feiknecht eingehend untersuchten Doppelschichtengitter. Im Hydrargillit ($Al(OH)_3$) läßt das Tetraedergerüst der Anionen Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den OH-Gruppen zu.

Im CaF_6 -Gitter sind die Anionen tetraederförmig verzerrt. Deshalb können Fluoride dreiwertiger Elemente eingebaut werden, und es bleiben Gitter stabil wie BiF_3 und die Sesquioxide vom sog. C-Typ. Die Pyrit- und Markasitstrukturen zeichnen sich durch die tetraederförmige Konfiguration des Schwefels aus. Die besondere Stabilität des Spinell-Gitters dürfte mit der tetraederförmigen Umgebung der Sauerstoff-Ionen zusammenhängen.

Die Bevorzugung des $NaCl$ -Gitters gegenüber dem $CsCl$ -Typ hängt mit der für die Polarisationskräfte günstigen Anordnung der Ionen zusammen. Die Li-Halogenide behalten Null-Struktur, da die schwach polarisierenden einwertigen Kationen eine sp^3 -Hybridbildung nicht erzwingen können, wohl aber das Mg^{2+} im $MgTe$ mit Wurzitstruktur. Im PbS wird die $NaCl$ -Struktur durch eine mesomere Anordnung der p-Elektronen bedingt. Die isoelektronischen Elemente As, Sb und Bi streben aus dem gleichen Grunde eine $NaCl$ -Struktur an.

O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: *Zur Energetik anorganischer Anlagerungsverbindungen.*

Es konnte früher eine Beziehung $B(\rho_M)$ zwischen der Bildungsenergie „B“ anorganischer Anlagerungsverbindungen mit komplexem Anion und der Größe des Kationenradius ρ_M abgeleitet werden. Der Funktion $B(\rho_M)$ liegt die Reaktion: $n MF + M_aZO_b \rightarrow M_{(a+n)}ZO_bF_n + B$ zu Grunde. Danach muß mit zunehmendem Radius ρ_M des Kations M^+ (Alkalimetallion) die Bildungsenergie „B“ zunächst ansteigen, um nach Überschreiten eines Maximums wieder abzufallen. Der dem Maximum entsprechende Kationenradius ρ_{max} ist nur von der Differenz der Gitterenergien $U_3 - nU_1 - U_2$ ($U_3, U_2, U_1 =$ Gitterenergien von $M_{(a+n)}ZO_bF_n, M_aZO_b, MF$) abhängig. Falls U_1 und U_2 bekannt sind, läßt sich aus ρ_{max} , U_3 annähernd berechnen. Steigt „B“ von negativen zu positiven Werten an, so ist bei einem bestimmten Kationenradius $\rho_M = \rho_o$ die Bildungsenergie $B=0$. ρ_o ist nicht nur von $U_3 - nU_1 - U_2$, sondern auch von der Komplexbildungsenergie Q_K abhängig ($[ZO_b]^{a-n} + nF^- \rightarrow [ZO_bF_n]^{(a+n)-} + Q_K$). Aus ρ_{max} und ρ_o läßt sich Q_K annähernd berechnen. In der Systemreihe MF/M_2CO_3 kommt der Verbindungstyp M_3CO_3F vor; aber nur die K- und die Rb-Verbindung ist existenzfähig ($B > 0$). Für die übrigen Alkaliverbindungen gilt danach $B < 0$. $B(\rho_M)$ durchschreitet also tatsächlich einen Höchstwert ($\rho_{Na} < \rho_{max} < \rho_{Cs}$). In einer Anzahl anderer Systemreihen, die untersucht wurden und als eine Komponente stets MF enthielten, konnte lediglich ein Anstieg von „B“ mit ρ_M festgestellt werden ($\rho_{max} > \rho_{Cs}$). Auf der Suche nach weiteren Systemreihen mit maximalem „B“ wurde auch die Reihe MF/PbF_2 untersucht. Es tritt hier der Verbindungstyp M_4PbF_6 auf. Jedoch ist nur die K-Verbindung beständig, d. h. es ist ein ausgesprochenes Maximum der Funktion $B(\rho_M)$ vorhanden ($\rho_{Na} < \rho_{max} < \rho_{Rb}$). Im System CsF/PbF_2 tritt erstmalig der Typ $MPbF_6$ auf. Nur die Cs-Verbindung ist beständig (Anstieg von B mit ρ_M). $CsPbF_6$ besitzt Perowskit-Gitter, ist also keine wahre Komplexverbindung mit Inselstruktur, für welche die Beziehung $B(\rho_M)$ zunächst abgeleitet wurde. Es läßt sich zeigen, daß auch für Doppelverbindungen vom Anlagerungstyp ohne Inselstruktur eine ähnliche Beziehung zwischen B und ρ_M besteht und daß die entsprechende Funktion ebenfalls durch ein Maximum laufen muß.

In der Systemreihe $MF/M_2Ti_2O_5$ konnte ein solches Maximum aufgefunden werden, obwohl $M_2Ti_2O_5$ und der hier auftretende Verbindungstyp $3M_2Ti_2O_5 \cdot 2MF$ keine Inselstruktur besitzen. Nur in den Systemen mit RbF und CsF ist Verbindungsbildung nachzuweisen. Die Cs-Verbindung ist jedoch instabiler als die Rb-Verbindung, denn erstere zerfällt im Gegensatz zur Rb-Verbindung nach ihrer Bildung aus dem Schmelzflusse beim Abkühlen wieder in die Komponenten. Die in der Reihe MF/PbF_2 vorhandene Verbindung K_4PbF_6 ist wahrscheinlich keine einfache Komplexverbindung mit $[PbF_6]^{4-}$ als Anion, denn aus der Lage von ρ_{max} und ρ_o ergeben sich unter Zugrundelegung der einfachen Komplexstruktur Werte für die Gitterenergie von K_4PbF_6 und Q_K die unmöglich sind ($Q_K < 0$; elektrostatisch unter Berücksichtigung der Polarisation berechnet sich $Q_K = 280$ kcal/Mol). Die abgeleitete Beziehung $B(\rho_o)$ gilt streng nur für $T = 0^\circ$ K. Bei höherer Temperatur ist noch die Änderung der Gesamtenthalpie ΔH und die Reaktionsentropie ΔS zu berücksichtigen. Man erhält für die Bildungsenergie $B = U_3 - (nU_1 + U_2) + Q_K - \Delta H + T\Delta S$, wenn $\Delta S > 0$, was bei der Systemreihe $MF/M_2Ti_2O_5$ sicher der Fall ist, da die Cs-Verbindung nicht bei niedriger, wohl aber bei hoher Temperatur stabil ist. Oberhalb einer bestimmten Temperatur wird $(-\Delta H + T\Delta S) > 0$. Es läßt sich zeigen, daß dann die der Funktion $B(\rho_o)$ entsprechende Kurve parallel in Richtung größerer B-Werte (wenn $-\Delta H + T\Delta S$ unabhängig von ρ_M) und evtl. noch ρ_{max} nach größeren ρ_M -Werten (wenn $-\Delta H + T\Delta S$ mit ρ_M ansteigt), was wahrscheinlich in der Regel der Fall sein dürfte) in geringem Maße verschoben wird. Das Auftreten eines Höchstwertes von $B(\rho_o)$ wird allein durch das Wechselspiel der Gitterenergien entgegengesetzten Vorzeichens bewirkt und dies unabhängig davon, ob der in der betreffenden Systemreihe auftretende Verbindungstyp zur Klasse der wahren Komplexverbindungen gehört oder ein Koordinationsgitter ohne Inselstruktur besitzt.

Aussprache:

W. Krings, Rheinfelden: In einigen Fällen ist die vollständige Durchführung des Gedankenganges durch die obere Grenze von $q = \rho_{Cs}$ unmöglich gemacht. Könnte nicht der experimentelle Be-

weis durch größere, alkaliähnliche Ionen in solchen Fällen erweitert werden? Natürlich gibt es Schwierigkeiten, weil die thermische Analyse nicht ohne weiteres anwendbar sein wird. *Vortr.:* Der Gedanke, das Cs durch substituierte Ammonium-Ionen zu ersetzen, um zu größeren Ionenradien zu kommen, ist grundsätzlich richtig. Doch wird man hier meist auf das Arbeiten in wässriger Lösung angewiesen sein, was infolge der Hydratation die Verhältnisse komplizierter gestaltet, als wenn die Untersuchung mit Hilfe der thermischen Analyse durchgeführt wird.

G. DICKEL, München: *Quellung und Aktivität von Ionenaustauschern.*

Wie die meisten Polymerisationsprodukte zeigen auch die Kunstarzaustauscher die Eigenschaft der Quellung, wobei bis zu 50 % des ursprünglichen Gewichtes an Wasser aufgenommen werden. Diese Wasseraufnahme hängt nun noch von der Kationenbeladung selbst ab, wobei bei den Alkalien das Caesium die geringste und der Wasserstoff die größte Wasseraufnahme aufweist.

Der osmotische Druck, unter dem das Wasser steht, bzw. die Aktivität desselben, lässt sich durch Messung der Dampfspannung über den verschiedenen Austauschern bestimmen. Mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung

$$\ln a = \frac{\Delta W_1}{RT} - \frac{\Delta S_1}{R}$$

lässt sich der Zusammenhang mit der partiellen Wärmetönung ΔW_1 und der Entropie ΔS_1 herstellen.

Die integrale Wärmetönung wurde ebenfalls experimentell ermittelt, und in Näherung wächst diese linear mit dem Wasser gehalt an. Daraus konnte die partielle Wärmetönung errechnet und durch Vergleich mit der experimentell ermittelten Aktivität nach der obigen Formel die Entropieänderung ermittelt werden. Es wurde festgestellt, daß dabei eine Entropieverminderung auftritt. Eine solche wird prinzipiell nach der Theorie von Florey und Rehner⁷⁾ und Kuhn und Mitarbeitern⁸⁾ für die Dehnung bzw. Quellung von kautschukelastischen Körpern gefordert. Im vorliegenden Fall ist aber die Entropieverminderung größer, was auf die Hydratationsbildung infolge der starken polaren Kräfte zurückzuführen ist.

B. STUKE, München: *Die Bewegung von Gasblasen in Flüssigkeiten.*

Steigen Gasblasen in reinen Flüssigkeiten von nicht zu großer Zähigkeit, so hängt ihre Geschwindigkeit in charakteristischer Weise vom Blasendurchmesser ab. Sie geht zunächst durch ein verhältnismäßig steiles Maximum, dem ein flacheres Minimum folgt. Zähigkeit und Dichte der Flüssigkeit bestimmen den Kurvenverlauf im einzelnen. In Flüssigkeitsgemischen ändert sich daran nichts, außer es handelt sich um kapillaraktive Lösungen hinreichend langer Einstellzeit des statischen Wertes der Oberflächenspannung. Bei diesen haben die Oberflächeneigenschaften der Flüssigkeit maßgeblichen Einfluß auf den Bewegungsvorgang. Schon sehr kleine Konzentrationen geeigneter kapillaraktiver Stoffe reichen aus, die Abhängigkeit der Blasengeschwindigkeit vom Blasendurchmesser monoton zu machen. Aus diesem Verhalten lässt sich — außerhalb des Stokeschen Bereiches (für kleine Blasen ist die Gültigkeit des Stokeschen Gesetzes nachgewiesen) — auf rasche Oberflächenerneuerung der Blasen im Zuge der Bewegung schließen.

Aussprache:

B. Elstert, Ludwigshafen: Ich möchte anregen, daß die von W. König vor Jahren eingeführte Nomenklatur der cyaninartigen Farbstoffe allgemein akzeptiert wird, nämlich „aci-halochrome Systeme“ (= mesomere Anionen), „onium-halochrome Systeme“ (= mesomere Kationen), „Merocyanine“ (= alle Systeme, die mesomer zwischen „gewöhnlichen“ und „zwitterionischen“ Formeln sind). *A. Treibs*, München: Ein labiler Farbstoff, der aus Pyridin mit Chloroform und Lauge entsteht, läßt sich mit Malodinitril in dem stabilen Cyanomethin-Farbstoff umsetzen, der am scharfen Absorptionsband nachgewiesen wird.

am 7. Oktober 1952

VIKTOR WOLF, Hamburg: *Hydratisierung von Alkinaminen zu Acetonyl-aryl-aminen.*

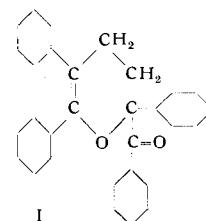
Die am Stickstoff und/oder der Methylen-Gruppe substituierten Aryl-acetonylamine $C_6H_5-N(R)-CH(R)-CO-CH_3$ sind früher für Indol-Synthesen benutzt worden. Bei der Umsetzung von Bromacetin mit Arylaminen konnte bisher der unsubstituierte Grundkörper nicht erhalten werden; nur die Acetonyl-p-aminobenzoësäure wurde gewonnen. Die Hydratisierung der Aryl-propargylamine $R-C_6H_4-NH-CH_2-C=CH$ in 50 proz. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat führt in z.T. sehr guten Ausbeuten zu den Aryl-acetonylaminen. Sie wurden in ihre N-acetyl-Derivate überführt, während die Hydratisierung der am Stickstoff acetylierten Aryl-propargylamine direkt nicht gelang. Man erhielt die Acetyl-freien Aryl-acetonylamine. Acetonyl-p-aminobenzoësäure wurde durch direkte Hydratisierung der Propargyl-Verbindung bzw. Verseifung des Äthylesters dargestellt.

Acetonylanilin gibt eine positive Jodoform-Probe, bildet aber beim Ringschluß mit Zinkchlorid/HCl nicht Skatol, sondern 2-Methylindol. Die Beständigkeit nimmt vom Anilin- über das Toluidin-Derivat zur p-ständigen Säure und deren Ester zu. Bei der Zersetzung an der Luft treten Phenylisonitril und Essigsäure auf. Während die N-acetyl-Verbindungen als p-Nitrophenylhydrazone gekennzeichnet werden können, werden von den Acetyl-freien Verbindungen die Semicarbazone gebildet und in essigsaurer Lösung sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit p-Nitrophenylhydrazin stets die Osazone des Methylglyoxals erhalten. Aus alkoholischer, säurefreier Lösung werden die p-Nitro-phenylhydrazone der Acetyl-freien Verbindung erhalten, die eine bei den Arylisoglucomaminen noch nicht gefaßte Vorstufe der Osazone darstellen.

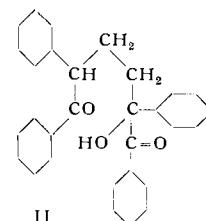
H. FIESSELMANN, Erlangen: *Über Methylen-desoxybenzoine.*

Desoxybenzoin kann mit Formaldehyd zu Methylen-desoxybenzoin kondensiert werden. Dies gelingt mittels Piperidin oder Piperidinacetat. Mit der äquivalenten Menge Piperidin entsteht 1-Piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan, das ebenfalls bei der Kondensation als Katalysator wirken kann. Beim Erwärmen mit Eisessig entsteht hieraus unter Abspaltung von Piperidin gleichfalls die Methylen-Verbindung.

Analog reagieren auch in 4- bzw. 4'-Stellung substituierte Desoxybenzoine. Methylen-desoxybenzoin geht schon beim Stehen, schneller beim Erwärmen in ein Dimeres über. Hierfür konnte die Konstitution eines 2,5,6-Triphenyl-2-benzoyl-2,3-dihydro-pyrans (I) sicher gestellt werden.

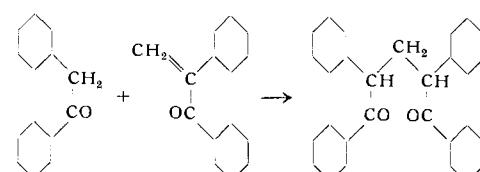


Konz. HCl spaltet bereits in der Kälte den Dihydropyran-Ring zum 1,2,5,6-Tetraphenyl-5-oxy-1,6-hexandion (II). Dieses geht mit Chromsäure in warmen Essigsäureanhydrid in Benzoesäure und 1,2,5-Triphenyl-1,5-pentandion über. Letztere Verbindung wurde durch Michael-Addition von Phenylvinylketon an Desoxybenzoin erhalten.



Die monomeren Methylen-desoxybenzoine gehen Dienreaktionen ein. Mit Acrylnitril reagieren sie als Dien — wie bei der Dimerisierung — unter Bildung eines Dihydropyran-Rings, mit 2,3-Dimethylbutadien als dienophile Komponente unter Bildung eines Tetrahydro-benzophenons. Mit Grignard-Verbindungen tritt 1,4-Addition ein. Dabei entstehen in ms-Stellung substituierte Desoxybenzoine.

Auch der Michael-Addition sind sie leicht zugänglich. So entsteht aus Methylen-desoxybenzoin und Desoxybenzoin 1,2,4,5-Tetraphenyl-1,5-pentandion (Didesylmethan).



⁷⁾ P. J. Florey u. J. Rehner, J. chem. Physics 11, 512 [1943].
⁸⁾ W. Kuhn, R. Pasternak u. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 30, 1705 [1947].

G. KRESZE, Berlin-Frohnau: Zur polarimetrischen Untersuchung von Aldolkondensationen.

Die Kinetik der Kondensation von (-)-3-Methyl-6-benzalcylohexanon mit Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd bei Gegenwart von NaOCH_3 wurde in Methanol bei 30 und 40° untersucht. Gemessen wurde dabei die Änderung des Drehwertes des Reaktionsgemisches. Die Größe von $d\alpha/dt$ hängt sowohl von der Basenkonzentration als auch von der Aldehydkonzentration ab. Die für eine bimolekulare Reaktion berechneten Konstanten fallen jedoch im Verlauf der Kondensation um eine Zehnerpotenz ab. Ursache ist wahrscheinlich eine neben der Kondensation auftretende basenkatalysierte Gleichgewichtsreaktion des Ketons in der Methylat-Lösung. Für die Summe der Konstanten von Hin- und Rückreaktionen gilt bei 40° angenähert $K_1 + K_{-1} = 1,2 \cdot 10^{-2} + 0,09 [\text{OCH}_3^-] [\text{min}^{-1}]$. Der Enddrehwert der Keton-Lösungen ist unabhängig von der Basenkonzentration; aus den Lösungen kann das Keton unverändert wiedergewonnen werden. Am wahrscheinlichsten ist die Reaktion als Halbacetal-Bildung mit dem Methanol aufzufassen. Berücksichtigung dieser Nebenreaktion bei der Kondensation macht eine völlige Auswertung von $d\alpha/dt$ schwierig; aus den Anfangsgeschwindigkeiten können jedoch bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden. Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten von Reaktionen ohne und mit Gleichgewichtseinstellung zwischen Keton und Methylat-Lösung lässt weiter Rückschlüsse auf die Lage des Gleichgewichts und damit auf den Drehwert der dabei gebildeten Verbindung zu.

F. WEYGAN D, Heidelberg: Darstellung von Aldehyden durch Reduktion von Carbonsäure-N-methylaniliden mit Lithium-aluminimumhydrid⁹⁾.

G. HESSE und G. KREHBIEL, Freiburg: Eine neue, verallgemeinerungsfähige Reduktinsäure-Synthese.

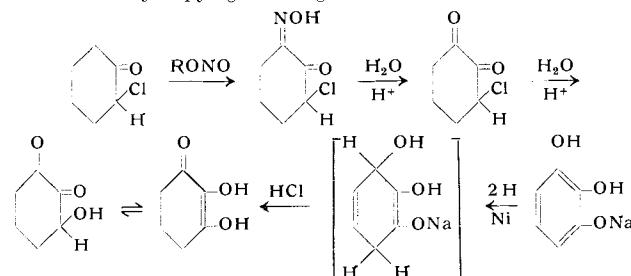
Das von Borsche gefundene 1,3-Dioxim des Cyclopantantrions-1,2,3 konnte sowohl als Dinatriumsalz durch Nitrosierung von Cyclopantanon in alkalischem Medium, als auch als HCl-Additionsverbindung durch Nitrosierung in Äther-HCl in guter Ausbeute erhalten werden. Die Verseifung ist wegen der Empfindlichkeit des Triketons gegen Hydroxylammonium-Ionen schwierig. Sie führt zu denselben Erscheinungen, wie sie von Reichstein bei der Oxydation von Reduktinsäure mit Jod gefunden wurden. In beiden Fällen resultiert nach der Aufarbeitung eine äußerst empfindliche kristalline Substanz, die von Reichstein mit H_2S wieder zu Reduktinsäure reduziert werden konnte, und in welcher er das Hydrat des Cyclopantantrions vermutet. Diese Reduktion ist jedoch bei der durch Verseifung des Dioxims gewonnenen Verbindung nur mit geringer Ausbeute gelungen.

Durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf Monochlor-cyclopantan in HCl-gesättigtem Äther erhält man das HCl-Additionsprodukt des 1-Chlor-3-isonitroso-cyclopantanons-2. Stufenweise Verseifung dieser Verbindung führt über das Chlordiketon zur Reduktinsäure.

Eingeschränkt wird die Anwendbarkeit der Synthese durch die Bedingung, daß das Chlor im Chlordiketon an einem tertiären Kohlenstoffatom stehen muß. Ist dies nicht der Fall, so nimmt die Nitrosierung einen anderen Verlauf. So entsteht aus Chloraceton durch Einwirkung von Isoamylnitrit Brenztrauben-hydroxamsäure-chlorid.



Doch gestattet diese Synthese den Aufbau der ringhomologen Reduktinsäuren. So wurde auf analoge Art durch Nitrosierung von Chloryclohexanon und Verseifung des Isonitroso-chlorketons das von B. Pecherer durch katalytische Hydrierung von Pyrogallol erhaltenen Dihydropyrogallol dargestellt.



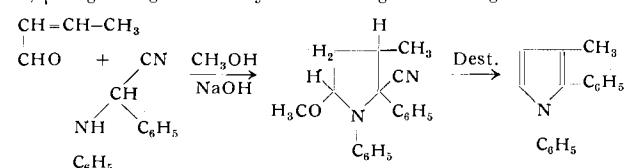
Vorl. beabsichtigen die höheren Ringhomologen bis zum 10-Ring aufzubauen, um die Änderung der Eigenschaften, besonders des Redoxpotentials zu untersuchen.

⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 458 [1952] sowie demnächst ebenda erscheinenden Beitrag.

A. TREIBS, München: Über Pyrrol-Synthesen.

Bildungsweisen von Pyrrolen sind in großer Zahl bekannt, weisen aber meist nur einen engen Geltungsbereich auf. Eine der vielseitigsten Methoden ist die Knorr'sche Synthese aus Isonitroso-keton und Keton mit Eisessig und Zinkstaub. Präparativ ergiebig ist dabei jedoch nur die Kombination von Isonitroso-β-dicarbonyl-Verbindung mit β-Dicarbonyl-Verbindung oder die Pilotysche Variante der Umsetzung von α-Aminoketon mit β-Dicarbonyl-Verbindung. Wir fanden, daß die Knorr'sche Pyrrol-Synthese auch mit Natriumdithionit in Wasser ausgeführt werden kann. Die Isonitroso-Gruppe wird durch das Reduktionsmittel demnach zur Amino-Gruppe reduziert, die Kondensation tritt spontan ein. Die Ausbeuten bei der neuen Reaktionsführung sind sehr gut, aber wechselnd. Einige Verbindungen wie z. B. freie Acetessigsäure lassen sich umsetzen, was nach der früheren Methode unmöglich war. β-Dicarbonyl-Verbindungen sind nicht allgemein zum Pyrrol kondensierbar, die Reaktionsfähigkeit der Komponenten muß aufeinander abgestimmt sein.

Eine Sonderstellung nahm bisher die v. Miller-Plöchl'sche Pyrrol-Synthese ein. Umsetzung von Zimtaldehyd mit α-Tolylamino-phenyl-acetonitril führte zu einem Cyan-oxy-pyrrolidin, das dann durch Abspaltung von Blausäure und Wasser in ein Triphenylpyrrol-Derivat übergeführt wurde. Bei dieser bisher sehr spezifischen Reaktion waren nur im aromatischen Amin einige Varianten durchgeführt. Die Reaktion konnte auf aliphatische α, β-ungesättigte Carbonyl-Verbindungen übertragen werden.

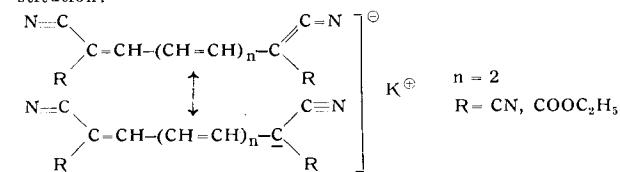


M. STRELL, München: Über neue Polymethinfarbstoffe.

Es wird über symmetrische und unsymmetrische ω-Cyan-polymethin-Farbstoffe berichtet.

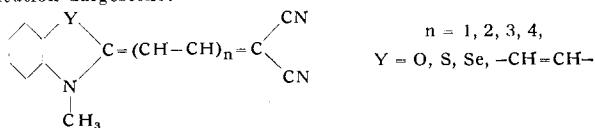
1) Symmetrische Farbstoffe: Die Aufspaltung des Pyridin-Ringes führt nach W. König und unabhängig davon nach Th. Zincke zu Farbstoffen, denen das Kation des Glutacon-dialdehyds zugrunde liegt.

Setzt man solche Verbindungen mit Malonitrit oder Cyanessigester in Gegenwart von Alkali um, so entstehen tiefrote Farbstoffe mit scharfer Absorptionsbande bei ca. 545 mμ. Es handelt sich um Vertreter einer neuen Farbstoffklasse folgender Konstitution:



Diese salzartigen Verbindungen, die als „Cyanomethine“ bezeichnet werden, leiten sich vom Anion des Glutacon-dialdehyds ab. Auch die Vinylen-Homologen dieser Reihe ($n=0,1,3$) konnten, allerdings auf anderem Wege, isoliert werden.

2) Unsymmetrische Farbstoffe: Es wurden unsymmetrische ω-Cyan-polymethin-Farbstoffe folgender allgemeiner Konstitution dargestellt:



Diese neutralen Farbstoffe werden als „Malocyanine“ bezeichnet. Sie entsprechen den Merocyaninen. Ihre Absorptionsspektren erstrecken sich je nach Kettenlänge über das gesamte sichtbare Gebiet. Die langketigen Vertreter absorbieren im Ultrarot.

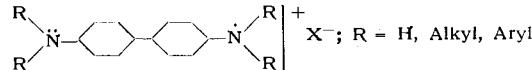
R. WIZINGER, Basel: Über Farben zweiter Ordnung.

Auf Grund von Beobachtungen an „merichinoiden“ Farbstoffen (Radikalsalzen) aus Benzidin-Derivaten stellte Jean Piccard¹⁰⁾ 1913 die interessante Hypothese der „Absorptionsfarben zweiter Ordnung“ auf. Diese sollten dann auftreten, wenn eine homologe Reihe farbiger Verbindungen die gewöhnliche Reihenfolge der Farben schon einmal durchlaufen habe und nun noch weitere bathochrom wirkende Gruppen eingeführt würden. Da

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1843 [1913].

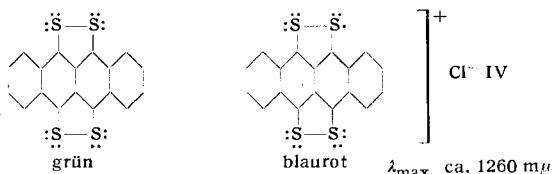
damals befriedigende Ultrarotmessungen noch nicht möglich waren, stand der endgültige Beweis für diese Hypothese noch aus. Gemeinsam mit M. Ertaman wurden die wichtigsten Piccardschen Benzidiniumsalze erneut untersucht.

In der Reihe der Benzidiniumsalze



konnte die Piccardsche Hypothese tatsächlich bestätigt werden. Beim p-Nitroso-di- und -triphenylamin waren ebenfalls Farben 2. Ordnung angenommen worden; dies trifft jedoch nicht zu.

Ein recht beständiges Blaurot zweiter Ordnung wurde ermittelt bei dem uns von Ch. Marschalk zur Verfügung gestellten Radikalsalz IV, welches durch saure Oxydation des grünen Tetrathiotetrazens entsteht:



D. JERCHEL, Mainz: Kristallisiertes 2,3-Diphenylen-5-phenyl-tetrazolium-Radikal (gemeinsam bearbeitet von R. Kuhn und D. Jerchel¹¹).

M. BAUDLER, Köln: Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure.

Die Konstitution der Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$ ist bis heute nicht endgültig geklärt. Die wahrscheinlichste, symmetrische Formel $H_4[O_3P:PO_3]$ steht scheinbar im Widerspruch mit der bekannten chemischen Labilität anderer Verbindungen mit Phosphor-Phosphor-Bindung in der Moleköl. In Übereinstimmung damit konnten bisher nur Ester der Form $(RO)_2(O)POP(OR')_2$ dargestellt werden (Arbusow, Nylen 1930–33). Es wurde versucht, durch Aufnahme des Ramanspektrums der Säure und ihrer Salze sowie durch neue präparative Wege zur Esterdarstellung weiteres experimentelles Material zur Klärung der vorliegenden Konstitutionsfrage zu erbringen.

Die Ramanspektren gesättigter wässriger Lösungen von $H_4P_2O_6$ und $NH_4H_3P_2O_6$ zeigen je 6 Linien und sind bezüglich Frequenzhöhen und Intensitäten nahezu identisch. Eine Frequenz zwischen 2300 und 2500 cm^{-1} , die einer PH-Valenzschwingung entsprechen könnte, tritt nicht auf. Dieser Befund läßt annehmen, daß beide Spektren durch das $[P_2O_6]^{4-}$ -Anion hervorgerufen werden. Auf Grund der geringen Linienzahl ergibt sich für dieses die symmetrische Konfiguration $[O_3P:PO_3]^{4-}$, da eine unsymmetrische Struktur mit Sauerstoff-Brücke zwischen den P-Atomen 18 Ramanfrequenzen erwarten läßt. Die beiden PO_3 -Gruppen sind wegen der gegenseitigen Beeinflussung der O-Atome höchstwahrscheinlich in einer verzahnten Lage zueinander fixiert (Symmetrie D_{3h}) in Analogie zu anderen Molekülen X_2Y_6 .

Der einzige bisher bekannte Ester der Unterphosphorsäure, der Tetraäthylester, ist von Arbusow und Nylen durch Umsetzung von Na-diäthylphosphit mit Br_2 bzw. J_2 dargestellt worden. Seine Konstitution (s. o.) steht infolgedessen in keinem Zusammenhang mit der Säure selbst. Es wurde daher versucht, echte Ester mit P–P-Bindung in der Moleköl auf anderem Wege zu erhalten.

Bei der Umsetzung von ätherischer Diazomethan-Lösung mit wasserfreier Unterphosphorsäure konnte nach Abdampfen des Lösungsmittels und Fraktionierung bei 10^{-4} Torr eine Substanz der Zusammensetzung $(CH_3O)_4P_2O_2$ isoliert werden. Sie stellt eine farblose Flüssigkeit von schwachem, ätherartig-fruchtigem Geruch und der Konsistenz des Glycerins dar. Im Gegensatz zu der Arbusowschen Verbindung reagiert sie nicht mit elementarem Halogen und Kupfer(I)-halogeniden. Der Verlauf der Darstellung sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften sprechen für eine Konstitutionsformel $(CH_3O)_2(O)PP(O)(OCH_3)_2$, d. h. für das Vorliegen eines echten Esters der Unterphosphorsäure.

Die Befunde lassen schließen, daß Verbindungen mit einer P–P-Bindung in der Moleköl durchaus stabil sein können, falls am Phosphor die Koordinationszahl 4 realisiert ist.

M. SCHMEISSER, München: Über neue Reaktionen anorganischer Säurefluoride.

Eine Ausweitung des Verfahrens¹²), gemischte Siliciumchloro-(bromo- und jodo-)fluoride sowie $SiCl_4$, $SiBr_4$ und SiJ_4 aus SiF_4 (Na_2SiF_6) und Aluminiumhalogeniden bzw. Kieseläureester aus SiF_4 (Na_2SiF_6) und Al-alkoholaten darzustellen, zeigte, daß auch

¹¹ Vgl. Liebigs Ann. Chem. 578, 1 [1952].

¹² M. Schmeisser u. H. Jenkner, Z. Naturforsch. 7b, 191 [1952].

andere Fluoride (BF_3 , TiF_4 , ZrF_4 , AsF_3 , bzw. die entspr. Fluorokomplexsalze) mit Aluminiumhalogeniden die jeweiligen Halogenide der Elemente, bzw. mit Aluminiumalkoholaten die entsprechenden Säureester liefern.

SiF_4 , BF_3 und AsF_3 verhalten sich gegen Äthylenoxyd anders als die Chloride, Bromide und Jodide der genannten Elemente: Während die Chloride usw. unter Bildung von β -halogenierten Äthylestern (wie $Si(OCH_2CH_2Cl)_4$) reagieren, dimerisieren die Fluoride das Äthylenoxyd über Zwischenstufen zu Dioxan, das auf diesem Wege wasserfrei erhalten werden kann.

SiF_4 und BF_3 können in einer — auch für andere Säurefluoride gültigen — neuartigen Reaktionsweise zur Darstellung des Nitrylfluorids NO_2F herangezogen werden. NO_2F war bisher ausschließlich vom elementaren Fluor als Ausgangsmaterial zugänglich. Es kann jetzt durch Einleiten von wasserfreier Flusssäure und SiF_4 (bzw. BF_3) in eine Lösung von N_2O_5 in Nitromethan dargestellt werden, wobei sich zunächst Nitryl-silicofluorid (bzw. -borfluorid) bildet, das dann durch Reaktion mit NaF zu NO_2F umsetzbar ist. N_2O_5 kann zur besseren Handhabung als $N_2O_5 \cdot BF_3$ stabilisiert werden.

F. FEHÉR und H. J. BERTHOLD, Köln: Über die Systeme Natrium-Schwefel und Kalium-Schwefel (vorgetr. von H. J. Berthold).

Die beiden Systeme Natrium-Schwefel und Kalium-Schwefel wurden röntgenographisch und raumchemisch untersucht. Es zeigte sich, daß die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Gewinnung von wasserfreiem Na_2S_2 , Na_2S_4 , K_2S_3 und K_2S_5 aus absolut alkoholischen Polysulfid-Lösungen tatsächlich zu reinen Produkten führen, während die zur Darstellung von reinem Na_2S_3 und K_2S_4 empfohlene Umsetzung zwischen den Metallen und überschüssigem Schwefel unter siedendem Toluol stets Mischprodukte etwa der Zusammensetzung $Na_2S_{3,5}$ bzw. $K_2S_{4,7}$ ergibt.

K_2S_4 sowie das bisher nur auf dem Wege über die Schmelze erhaltenen K_2S_2 lassen sich am besten durch Reaktion von Kalium mit den berechneten Mengen Schwefel in flüssigem Ammoniak herstellen. Auf die gleiche Weise ist auch Na_2S_3 gewonnen worden. Die Reaktion liefert sehr reine und homogene Präparate und eignet sich aller Wahrscheinlichkeit nach ganz allgemein zur Darstellung wasserfreier Alkalipolysulfide.

Röntgenographisch wurde gefunden, daß Na_2S_2 in zwei Modifikationen auftritt. Die Umwandlung der Tieftemperaturmodifikation (α - Na_2S_2) in die Hochtemperaturmodifikation (β - Na_2S_2) erfolgt zwischen 150 und 250° C und ist irreversibel.

Während außer dem Na_2S_2 auch Na_2S_4 und Na_2S_5 eigene Röntgenbilder besitzen, läßt sich das Diagramm des durch Erschmelzen hergestellten Na_2S_3 als Superposition der Spektren von β - Na_2S_2 und Na_2S_4 deuten. Natriumtrisulfid existiert somit im festen Zustand nicht als definiertes Polysulfid. Die nähere röntgenographische Untersuchung des Gebietes zwischen Na_2S_2 und Na_2S_4 zeigte, daß in dem ganzen Bereich keine Mischbarkeit vorliegt. Präparate der Zusammensetzung $Na_2S_{3,3}$ bis $Na_2S_{3,5}$, die unter Toluol bei 110° C hergestellt wurden, zeigten kein Mischspektrum, sondern ein etwas uncharakteristisches Tetrasulfidiagramm. Hieraus geht hervor, daß Na_2S_4 bei niedrigen Temperaturen eine weit nach unten hin reichende Phasenbreite besitzt. Erhitzt man die Präparate auf 200° C, so entmischt sich die homogene Phase in Disulfid und Tetrasulfid.

In der Kalium-Reihe konnte die Existenz aller Polysulfide von K_2S_2 bis K_2S_6 bestätigt werden. Sämtliche Pulverdiagramme sind in charakteristischer Weise voneinander verschieden. K_2S_2 tritt nur in einer Modifikation auf.

Die raumchemische Untersuchung ließ erkennen, daß die Verhältnisse in der Kaliumreihe komplizierter liegen als in der Natriumreihe. Während bei den Natrium-Verbindungen die Differenzen der Molvolumina aufeinanderfolgender Polysulfide das Atomvolumen des freien Schwefels in keinem Falle ganz erreichen, wird dieses bei den Kalium-Verbindungen beim Übergang von K_2S_3 zu K_2S_4 und beim Übergang von K_2S_6 zu K_2S_8 sogar erheblich überschritten.

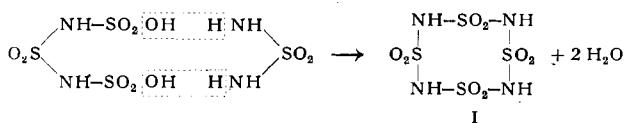
Die leicht zugänglichen, gut kristallisierten Verbindungen K_2S_3 und K_2S_5 zeichnen sich durch enräumige Gitter aus. Die Raumbeanspruchung der Polysulfid-Anionen und damit auch der einzelnen Schwefelatome ist in starkem Maße von der Geometrie der vorliegenden Kristallgitter abhängig und unterliegt beträchtlichen Schwankungen.

R. APPEL und M. GOEHRING, Heidelberg: Über Sulfimid $HNSO_2$ (vorgetr. von R. Appel).

Gasförmiges Ammoniak und in Nitromethan gelöstes Schwefeltrioxyd reagieren in der Weise, daß Ammoniumtrisulfat, $(NH_4)_2S_3O_{10}$, und polymeres Sulfimid ($HNSO_2$)_n, $X = 3$ u. 4, entstehen. Neben dem schon bekannten Trisulfimid wird ein bisher

unbekanntes Tetrasulfimid (I) gebildet, das die erste bekannte Achtringmolekel mit sechswertigem Schwefel darstellt. Von dem Tetrasulfimid konnten ein Silbersalz und ein Methyl-Derivat gewonnen werden. Das Tetramethylsulfimid schmilzt bei 212°; es löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln, in Wasser ist es unlöslich.

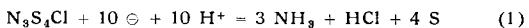
Die Bildung von polymerem Sulfimid verläuft wahrscheinlich über Sulfamid als Zwischenprodukt. Das Diamid der Schwefelsäure lagert weiteres Schwefeltetroxid an und durch anschließende Protonenwanderung entsteht die Disulfonsäure des Sulfamids. Wasseraustritt zwischen dieser Säure und Ammoniak, bzw. Sulfamid führt zur Entstehung von Tri-, bzw. Tetrasulfimid nach:



Neben den ringförmigen Kondensationsprodukten entstehen noch langkettige „Sulfimidsäuren“. Die Untersuchung dieser Substanzen ist noch nicht abgeschlossen.

M. GOEHRING und D. SCHUSTER, Heidelberg: Zur Kenntnis einiger Schwefelstickstoff-Verbindungen.

Zur Aufklärung der Konstitution des $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ wird das gleiche hydrolytische Verfahren wie beim $\text{N}_4\text{S}_4^{13)}$ herangezogen, dessen Ergebnis durch Röntgenstrukturuntersuchung¹⁴⁾ bestätigt wurde. Die Oxydationsleistung wird durch (1) wiedergegeben:

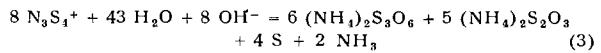


Der Gehalt an Schwefel der Oxydationszahl + 2 wird durch Umsetzung mit Piperidin nach (2) bestimmt:

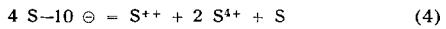


Es wird 1 Mol Thiodipiperid pro Mol $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ gefunden. Daneben entsteht bei der Umsetzung mit Piperidin 1 Mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

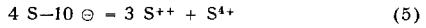
Durch Umsetzung von $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ mit gasförmigem NH_3 wird $\text{N}_3\text{S}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ aufgefunden. Die Hydrolyse liefert nach (3) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$:



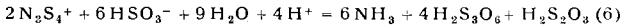
Danach kann der Schwefel im $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ durch elektrophile Stoffe nach (4) polarisiert werden:



Neben (4) ist auch Polarisation nach (5) möglich, und dadurch wird

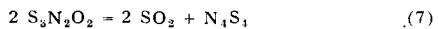


bewirkt, daß die Hydrolyse bei Gegenwart von HSO_3^- nach (6) verläuft:

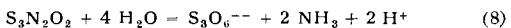


Für N_3S_4^+ wird als Reaktionsformel I vorgeschlagen.

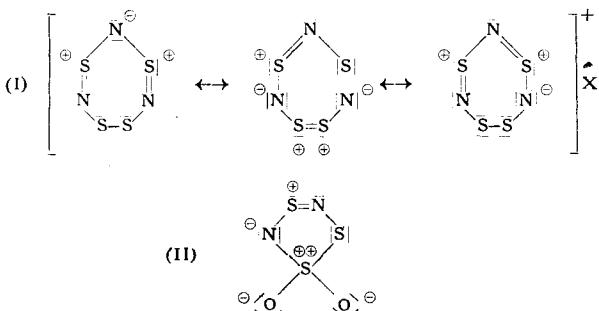
Aus N_4S_4 und SO_2 wird in OSCl_2 erstmalig das gut kristallisierte $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$ dargestellt. Dies kann nach (7) reagieren:



Die Hydrolyse führt nach (8) zur Bildung von Tritionat:



Den Reaktionen wird die Formel II gerecht¹⁶⁾.



¹³⁾ M. Goehring, Chem. Ber., 80, 110 [1947].

¹⁴⁾ D. Clark, J. Chem. Soc. [London] 1952, 1615.

¹⁵⁾ O. Foss, Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh. 15, No. 31 [1942].

¹⁶⁾ J. Heinke, Diplomarbeit, Heidelberg 1952.

ANNELORE PFLUGMACHER, Aachen: Zur Kenntnis des Bromdioxyds.

Während aus Brom und Sauerstoff in der Glimmentladung das BrO_2 entsteht, bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwesenheit von Stickstoff eine feste, weiße, flüchtige Verbindung, die bis -60° beständig ist und sich als eine Additionsverbindung von der Formel $\text{BrO}_2 \cdot 3 \text{NO}_2$ erweist. Ihr Zustandekommen entspricht dem ungesättigten Charakter der beiden Komponenten.

Nachdem die Verbindung einmal durch die Glimmentladung dargestellt worden war, zeigte es sich, daß sie auch durch Umsetzung von fertigem BrO_2 mit NO_2 bei -20° erhalten werden kann. Daraus ergab sich die Vermutung, daß das BrO_2 auch andere Moleküle zu addieren vermag. Infolge seiner auch starken Oxydationskraft wirkt es jedoch auf SO_2 , CO und NH_3 oxydierend, wobei SO_3 und CO_2 schon bei sehr tiefen Temperaturen entstehen, während bei der Reaktion mit Ammoniak sekundär das Ammoniumat des Bromstickstoffs $\text{NBr}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ gebildet wird.

P. EHRLICH, Hannover: Niedere Fluoride des Titans und des Zirkoniums.

Durch Behandlung von hydriertem Zr mit HF bzw. durch Reduktion von $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ mit H_2 wurde ZrF_3 dargestellt, das sich schon in verd. Säuren löst und auch sonst nicht so resistent wie TiF_3 ist. ZrF_3 läßt sich nicht im Hochvakuum sublimieren, da es sich bereits vorher thermisch zerstellt. So konnten für magnetoochemische Messungen keine Präparate erhalten werden, die frei von ferromagnetischen Verunreinigungen waren. Soviel läßt sich aber doch aussagen, daß die μ_{eff} -Werte $\ll 1,7$ sind und daß die Θ -Werte sehr hoch liegen.

Im Hochvakuum oberhalb 900° sublimiertes $\text{TiF}_3^{17)}$ hat bei einem Θ -Wert von -9° ein magnetisches Moment von 1,75 Bohrschen Magnetonen. Es ist damit die erste wasserfreie Titan(III)-Verbindung, die den theoretisch zu erwartenden Wert gibt.

Durch Reduktion von K_2TiF_6 mit H_2 erhält man ein Salz der Bruttozusammensetzung (K_2TiF_5). Durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum werden daraus die Verbindungen KTiF_4 (braun-violett) und K_3TiF_6 (violett) gewonnen. Wird (K_2TiF_6) mit H_2O behandelt, so geht das leicht zersetzbare K_3TiF_6 bevorzugt in Lösung; KTiF_4 bleibt im Rückstand. Auch bei aus TiF_3 und KF hergestellten Produkten konnten röntgenographisch nur diese beiden Verbindungen nachgewiesen werden. In ihrem magnetischen Verhalten sind sie deutlich unterschieden. K_3TiF_6 hat bei niedrigerem Θ -Wert das größere Moment ($\mu_B = 1,70$).

K_2ZrF_5 ist ein einheitlicher Stoff. Die sublimierbare, weiße Verbindung ist in H_2O wenig löslich und zeigt einen nur geringen, praktisch temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

Für die Analyse des Fluors wurde eine Apparatur entwickelt, in der das zur Abdestillation des H_2SiF_6 erforderliche Wasser im Kreislauf geführt wird. Dies ist möglich, wenn die Vorlage alkalisch gehalten wird. Durch günstige Formgebung wird trotz der Kleinheit der Apparatur die hohe Destillationsgeschwindigkeit von 5,5 ml/min erzielt. Die Destillation bedarf keiner Aufsicht. Mitgehende Spuren von H_2SO_4 bzw. H_3PO_4 werden in einer 6 cm hohen Schicht von Silberwolle ausgewaschen. Durch Zugabe von Dimethylgelb als Indikator in den Überlaufbecher der Vorlage prüft man auf Vollständigkeit der Destillation. Ein Vorteil des Verfahrens ist ferner, daß das langwierige Einengen des Destillates für die anschließende maßanalytische Bestimmung nicht mehr nötig ist¹⁸⁾.

G. SCHULZ, Berlin: Über die Konstitution des Grahamschen und Kurrolschen Salzes¹⁹⁾.

W. RÜDORFF und *K. BRODERSEN*, Tübingen: Über die Struktur von Quecksilberstickstoff-Verbindungen (vorgetr. von K. Brodersen).

Durch röntgenographische Strukturbestimmungen konnte die Konstitution des Quecksilber-amidobromids, HgNH_2Br und des Bromids der Millonschen Base, Hg_2NBr aufgeklärt werden.

HgNH_2Br kristallisiert kubisch mit $a = 4,339 \pm 0,004 \text{ kX}$. Die Zelle enthält 1 HgNH_2Br mit NH_2 in den Ecken und Br in der Mitte des Würfels (CsCl-Struktur). Ein Hg ist statistisch auf die dreizählige Lage (Kantenmitte) verteilt. Die Struktur entspricht weitgehend der des Quecksilber-diamminbromids, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, nur beträgt bei dieser die Belegungsdichte der dreizähligen Lage mit $\text{Hg } \frac{1}{6}$. Während sich beim Diamminbromid im Gitter

¹⁷⁾ Diese Ztschr. 63, 485 [1951].

¹⁸⁾ Erscheint in Kürze ausführlich in dieser Ztschr.

¹⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 510 [1952].

isierte $\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3$ -Gruppen abzeichnen, liegen im HgNH_2Br an den N-Atomen gewinkelte $-\text{H}_2\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2$ -Ketten vor, die unregelmäßig zueinander orientiert sind.

Die Ähnlichkeit der Strukturen von $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, HgNH_2Br und von dem im CsCl-Gitter kristallisierenden NH_4Br ermöglicht weitgehende Mischkristallbildung zwischen diesen Verbindungen. Zwischen $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und NH_4Br tritt Mischkristallbildung schon bei längerem Zerrennen der Komponenten bei Zimmertemperatur ein, zwischen $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und HgNH_2Br beim Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Rohr auf 100° oder bei Fällung einer HgBr_2 -Lösung mit Ammoniak in Gegenwart von NH_4Br . Die Phasengrenze liegt im System $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2-\text{HgNH}_2\text{Br}$ bei etwa 60 Mol-% HgNH_2Br , im System $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2-\text{NH}_4\text{Br}$ bei etwa 55 Mol-% NH_4Br .

Hg_2NBr kristallisiert hexagonal mit $a = 6,64 \text{ kX}$ und $c = 11,17 \text{ kX}$. Die Hg- und N-Atome bilden ein dreidimensionales $(\text{Hg}_2\text{N})^+$ -Raumnetz wie die O- und Si-Atome im Tridymit. Die Brom-Ionen sind in die Gitterlücken eingelagert. Die von W. N. Lipscomb angegebene Cristobalit-ähnliche Struktur für die Millonsche Base und ihre Salze konnte nur für das Nitrat $\text{Hg}_2\text{N}\cdot\text{NO}_3$ bestätigt werden.

J. JANDER, Freiburg/Br.: Die Nitride des Niobs²⁰⁾.

Aus reinem Niob-Metall und hochgereinigtem Stickstoff wurden bei $1300-1450^\circ$ Nitride mit einer Zusammensetzung zwischen $\text{NbN}_{0.00}$ und $\text{NbN}_{1.00}$ synthetisiert. Zur Darstellung völlig sauerstoff-freier Proben wurde ein Stickstoff-umspültes Reaktionsrohr verwendet, welches in einfacher Weise das sonst für solche Versuche verwendete Doppelmantelvacuum ersetzt.

Aus der röntgenographischen Untersuchung der Proben ergibt sich ein vollständiges Bild über die Phasenverhältnisse im System Nb-N. Danach treten im Gebiet hoher Stickstoff-Gehalte ($\text{NbN}_{1.00}-\text{NbN}_{0.80}$) drei Phasen auf, die als hexagonales NbN I; hexagonales NbN II und kubisches NbN III (NaCl-Typ) unterschieden werden. Bei einer Zusammensetzung zwischen $\text{NbN}_{0.80}$ und $\text{NbN}_{0.79}$ liegt ein heterogenes Gebiet vor. Von $\text{NbN}_{0.79}$ bis $\text{NbN}_{0.75}$ ist eine Phase mit tetragonal deformiertem NaCl-Typ homogen, deren Existenz sich in einem anschließenden heterogenen Bereich bis $\text{NbN}_{0.50}$ erstreckt. Die hexagonale Nb_2N -Phase ist zwischen $\text{NbN}_{0.50}$ und $\text{NbN}_{0.40}$ homogen. Niob-Metall vermag nur äußerst wenig Stickstoff in homogener Phase aufzunehmen. Dichtemessungen an den Proben stützen die röntgenographischen Befunde.

Ein geringer Sauerstoff-Gehalt bis etwa 2% in solchen Nitriden ändert das Phasenbild praktisch nicht.

F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg: Konstitution und optische Drehung bei einigen Arylfettsäuren und Derivaten.

Im Rahmen der Kupplungstheorie der optischen Aktivität wurden früher²¹⁾ Postulate aufgestellt über den Einfluß von Kernsubstituenten auf den Drehwert. Diese Postulate werden jetzt geprüft, an p-substituierten Hydratropasäure. Die Drehwerte liegen in der Reihenfolge $\text{NH}_2 > \text{H} > \text{NO}_2, \text{Cl} > \text{OH}$. Auch hier zeigt sich also der geforderte gegensätzliche Einfluß von positivierenden und negativierenden Substituenten auf den Drehwert. Anomalien zeigt die Oxyverbindung. Zur Erklärung kann Assoziation oder innermolekulare Kompensation der Drehungsbeiträge angenommen werden. Bei den Mandelsäure-Analogen, bei denen an sich drei maßgebliche Substituenten vorhanden sind, liegen die Verhältnisse überraschenderweise wieder einfacher. Hier kann empirisch eine lineare Beziehung zwischen Resonanzenergie des Kerns und dem Drehwert der Glyoxalsäure abgeleitet werden.

Aussprache:

A. Lütringhaus, Freiburg: Die Lösungsmittel-Abhängigkeit der Rotationsdispersion ist sicher ausgiebiger Untersuchung wert. Sie ist bei atropisomeren Ansaverbindungen, die den Vorteil fast starrer, also definierter Struktur haben, sehr stark. Die Ergebnisse werden dem Vortr. zur Auswertung gerne zur Verfügung gestellt.

F. CRAMER, Heidelberg: Organische Einschlüßverbindungen als Katalysatoren²²⁾.

H. STETTER, Bonn: Ein neues Prinzip zur Darstellung höhergliedriger Ringsysteme.

Es wurde ein neues Prinzip zur Darstellung höhergliedriger Ringsysteme gefunden. Es beruht darauf, daß man die normalerweise eintretende Polykondensation bei Ringschlüßreaktionen zu höhergliedrigen Ringen, die man ja durch Anwendung des Ruggli-

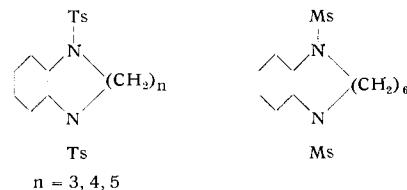
²⁰⁾ Einzelheiten s. G. Brauer u. J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 270, 160 [1952].

²¹⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 56, 234 [1952].

²²⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 626 [1952].

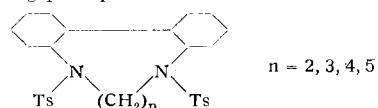
Zieglerschen Verdünnungsprinzips zurückdrängen kann, auch dann verhindern kann, wenn man von geeigneten Verbindungen ausgeht, bei denen durch besondere sterische Verhältnisse eine Reaktion zwischen mehreren Molekülen ausgeschlossen ist, ohne daß die eigentliche Ringschlüßreaktion verhindert wird.

Eine Verbindung, bei welcher diese sterischen Voraussetzungen erfüllt sind, wurde im $\text{N},\text{N}'\text{-Ditosyl-o-phenylen-diamin}$ (Tosyl = p-Toluolsulfonyl) gefunden. Die systematische Untersuchung der Alkylierung dieser Verbindung ergab, daß die Reste Methyl, Äthyl und Allyl zweimal in die Molekel eingeführt werden können, während räumlich größere Reste nur noch einmal unter Bildung von Monoalkylierungsprodukten einzutreten vermögen. Für den Eintritt des zweiten Alkyl-Restes besteht bei diesen größeren Resten eine sterische Hinderung. Für die Alkylierung mit α, ω -Dihalogen-Verbindungen bedeutet dies aber, daß hier die Bildung von Polykondensaten sterisch unmöglich ist. Dementsprechend bilden sich hier durch Kondensation mit α, ω -Dihalogen-Verbindungen höhergliedrige Ringsysteme ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips, wenn die Raumerfüllung der ringschließenden Kette eine gewisse Größe nicht überschreitet. 7-, 8- und 9-gliedrige Ringe konnten mit Ausbeuten von 70—90% d.Th. erhalten werden. Zum 10-gliedrigen Ring führt die Kondensation von 1,6-Dibrom-hexan mit $\text{N},\text{N}'\text{-Dimesyl-o-phenylen-diamin}$ (Mesyl = Methansulfonyl), bei welchem die sterische Hinderung geringer ist.



Ähnliche Ringschlüsse konnten auch bei $\text{N},\text{N}'\text{-Ditosyl-naphthalen-diamin-(1,2)}$ und $\text{N},\text{N}'\text{-Ditosyl-naphthalen-diamin-(2,3)}$ erhalten werden. $\text{N},\text{N}'\text{-Ditosyl-naphthalen-diamin-(1,8)}$ ist sterisch so stark behindert, daß hier Ringschlüsse zu höhergliedrigen Ringen nicht mehr möglich sind.

Im $\text{N},\text{N}'\text{-Ditosyl-2,2'-diamino-diphenyl}$ wurde eine weitere Verbindung gefunden, bei welcher ähnliche sterische Verhältnisse vorliegen wie beim $\text{N},\text{N}'\text{-Ditosyl-o-phenylen-diamin}$. Hier gelang die Darstellung des 8-, 9-, 10- und 11-Ringes ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips.



Für die Darstellung der freien cyclischen Amine bewährte sich am besten die reduktive Spaltung der Sulfonamide mit Natrium in n-Butanol.

Aussprache:

A. Lütringhaus, Freiburg: Zum Vorschlag eines Diskussionsredners, als Lösungsmittel Äther zu verwenden, ist zu sagen, daß Alkohole, z. B. das vom Vortr. verwendete Butanol, aus mehreren Gründen vorteilhafter sind. Abgesehen von der höheren Reaktionsgeschwindigkeit in Alkohol finden wir bei systematischen Versuchen zur Darstellung des 10-gliedrigen Brenzkatechin-hexamethylenathers in der Reihe: Alkohol, Butanol, Butanon, Dioxan, Propyläther, Benzol, Cyclohexan stark fallende Ausbeute an Monomerem, d. h. der Ringschluß wird auch schon bei kurzen Methylenketten infolge Streckung durch affine Lösungsmittel erschwert.

G. HAAS, Freiburg: Wird der Valenzwinkel am Kohlenstoffatom beeinflußt, wenn zwei Bindungen an ihm gespannt sind?

Zur Beantwortung dieser Frage wurde mit Hilfe der schon früher benutzten Ringschlüßmethode im 1,1-Bis-(p-oxyphenyl)-cyclobutan (I) die p,p'-Stellung mit Polymethylen-Ketten unter Wahrung gleicher Bedingungen überbrückt.

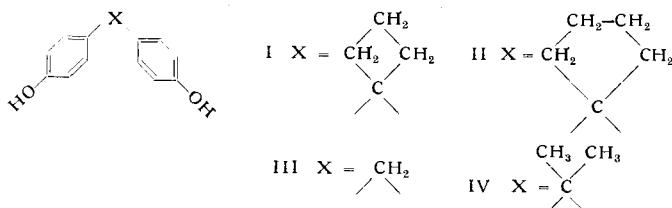
Analoge Ringschlüßversuche wurden mit dem entsprechenden Cyclopantan-Derivat (II) ausgeführt. Beide Systeme ergaben fast gleiche Ergebnisse. Im Vergleich mit den früher an III²³⁾ und IV²⁴⁾ erzielten Ergebnissen fällt bei I und II ein besonderer Effekt auf: Die Ausbeuten beim Octamethylenäther liegen ganz wesentlich höher. Wenn man von I bis IV Stuart-Modelle baut, so fällt auf, daß bei I und II die Rotation der Benzolkerne durch die benachbarten CH_2 -Gruppen des Cyclobutan- und bes. des Cyclopantan-Ringes gehemmt wird. Diese Rotationsbehinderung begünstigt das Aufrechterhalten einer dachförmigen Lage der Benzol-Ringe und damit den Ringschluß in der p-Stellung. Die

²³⁾ A. Lütringhaus, Liebigs Ann. Chem. 528, 211—22 [1937].

²⁴⁾ A. Lütringhaus u. K. Buchholz, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 134—45 [1940].

Rotationsbehinderung wirkt sich deutlich als „sterische Förderung“ aus, die durch die Zulaufmethode sehr empfindlich registriert wird.

Die vergleichenden Versuche ergaben, daß der freie Bindungswinkel am gespannten Kohlenstoffatom nicht merklich gespreizt wird. Die im Titel gestellte Frage ist also mit „sehr wenig“ zu beantworten.



RENADE DECKERT, Freiburg: *Die Konfiguration der beiden Butadien-tetrabromide.*

Bromaddition an Butadien liefert nach Thiele die beiden Tetrabromide vom Fp 118° (I) und 39° (II). Die Zuordnung als meso- bzw. racem-Form wurde bisher u. E. rein empirisch angenommen. Sie wurde nun exakt erbracht: Das als Zwischenprodukt bei der Bromierung neben seinen Isomeren auftretende kristalline (trans)-1,4-Dibrombuten liefert mittels Kaliumacetat das 1,4-Diacetat; Reinigung durch Feinfraktionierung. Bromaddition liefert das 2,3-Dibromid, dessen Umesterung mittels Methanol und Schwefelsäure ergibt das 2,3-Dibrombutan-1,4-diol (III). III liefert nach vier verschiedenen Methoden ausschließlich das hochschmelzende Tetrabromid (I), besitzt also an den nicht beführten C₂ und C₃ dessen Konfiguration. Andererseits liefert III bei der Oxydation nach Maurer, die am erfolgreichsten mit flüssigem N₂O₄ ohne Lösungsmittel verläuft, meso-Dibrombernsteinsäure. Damit ist für I die meso-Anordnung erwiesen; II ist also die racem-Form.

WOLDEMAR SCHNEIDER, Freiburg: *Über die Racemisierung der Tropasäure und ihren Ester.*

1-Hyoscyamin wird durch erhöhte Temperatur oder durch Katalysatoren nicht nur hydrolysiert, sondern auch zum Atropin racemisiert. Die Ursache der Racemisierung ist in der konstitutionellen Eigentümlichkeit der Tropasäure zu suchen, die im 1-Hyoscyamin mit Tropin vereistert ist. Über die Beständigkeit der räumlichen Anordnung von vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atomen bzw. Atomgruppen liegt ein umfangreiches Beobachtungsmaterial vor. Im Falle der Tropasäure machen sich konstitutionell zwei Faktoren geltend: 1) ein aromatischer Rest in direkter Bindung an das asymmetrische Kohlenstoffatom; 2) ein Wasserstoffatom in direkter Bindung an das Asymmetrie-Zentrum einerseits und in α -Stellung zur Carboxyl-Gruppe andererseits (Mandelsäure-Typ). Ester der optisch aktiven Antipoden dieses Säuretypus erleiden beim Erhitzen und bei der Hydrolyse Racemisierung. Steht das Wasserstoffatom in β -Stellung zur Carboxyl-Gruppe oder ist es durch andere Reste ersetzt, so tritt unter den genannten Bedingungen keine Racemisierung ein. Die Hypothese Beckmanns von der intermediären Enolisierung bei sterischen Umlagerungen haben Aschan und Mohr auf die bei optisch aktiven Carbonsäuren des genannten Typus stattfindende Racemisierung übertragen. Die hypothetisch geforderten intermediären Esterenolate wurden erstmalig von Scheibler und Mitarbeitern dargestellt. In Anlehnung an diese Arbeiten wurden verschiedene optisch aktive Tropasäureester synthetisiert und daraus die entsprechenden Esterenolate gewonnen. Aus diesen Verbindungen lassen sich die Ester regenerieren, die jedoch dann optisch inaktiv sind. Die Darstellung der Esterenolate gelang durch Einwirkung von Alkalimetall oder (mit besseren Ausbeuten) Natriumamid auf die Carbonsäureester.

Aussprache:

B. Eistert, Ludwigshafen: Manche Schwierigkeiten entfielen, wenn man die Wirkung des Alkalis nicht als enolisierend, sondern als enolatisierend bezeichnete. Es ist nicht erforderlich, freie Enolformen als Zwischenstufe der Racemisierung anzunehmen; Enolat-Anionen besitzen die konstitutionellen Voraussetzungen für die sterische Umwandlung ebenso.

H.-W. WANZLICK, Berlin-Wilmersdorf: Zur Stereochemie der Dibenzal-Verbindungen.

Über die Konfiguration von Dibenzal-ketonen ist noch nichts bekannt. Die beiden Doppelbindungen lassen je drei Stereoisomere erwarten, aber man kennt nur ein Dibenzal-aceton, -cyclohexanon usw. Beim Dibenzal-cyclopantanon kommen von den drei möglichen Formen zwei in die „engere Wahl“, eine „hyper-eis“- und die „hyper-trans“-Konfiguration. Alte, damals nicht ausgewertete

Versuchsergebnisse²⁵⁾ sind zwangsläufig nur zu deuten, wenn man das Vorliegen der „hyper-trans“-Konfiguration annimmt. Stobbe kondensierte Cyclopantanone z. B. mit einem Gemisch von Benzaldehyd und Anisaldehyd und erhielt zwei stereoisomere Benzal-anisal-cyclopantanone.

Die bei der Dehydrierung des Dibenzal-cyclopantanons zum Dibenzal-cyclopentenon²⁶⁾ gemachten eigenen Erfahrungen sind ebenfalls nur mit dieser Konfiguration in Einklang zu bringen. Sowohl die Reaktionsfreudigkeit mit dem Dehydrierungsmittel (N-Bromsuccinimid bzw. Selendioxyd) als auch der um 40° niedrigere Schmelzpunkt des erhaltenen Trienons sprechen dafür, daß das Keton vor der Dehydrierung (gestreckte) „hyper-trans“- und nach der Reaktion (gedrungene) „hyper-eis“-Konfiguration besitzt.

In der Cyclohexanon-Reihe haben bisherige Versuche die „hyper-cis“-Konfiguration wahrscheinlich gemacht. Modellbetrachtungen machen diesen konfigurativen Unterschied verständlich und lassen vermuten, daß dem Dibenzal-cyclobutanon wieder die „hyper-trans“-Konfiguration zukommen dürfte. Auch der Vergleich der Schmelzpunkte führt zur gleichen Vermutung. Untersuchungen in der Cyclobutanon-Reihe sind im Gange.

B. EISTERT, Ludwigshafen-Darmstadt: Zur Kenntnis enolisierender Verbindungen. (Nach Versuchen von E. Merkel u. W. Reiss, Heidelberg).

1) Man erklärt den hohen Enolisierungsgrad von β -Dicarbonyl-Verbindungen wie Acetessigester oder Acetylacetin in hydrophoben Solventien bekanntlich damit, daß ihre *cis*-Enolformen chelatisiert und deshalb weniger hydrophil sind als die Ketoformen. Der Gegenbeweis wurde nun mehr an „trans-fixierten“ β -Dicarbonyl-Verbindungen erbracht, die keine *cis*-Enolchelate bilden können. Es wurden insbesondere Derivate des Cyclohexandions-(1,3) untersucht; sie liegen im festen Zustande als Mono-Enole vor. In methanol. Lösung stellen sich konz.-abhängige Gleichgewichte zwischen Enolform und Enolat-Anionen ein, in Hexan-Lösung aber erfolgt allmähliche Ketisierung. Beim 2-Benzoyl-cyclohexanon dagegen, das ein chelatisiertes Enol bilden kann, nimmt der Enolgehalt der Hexan-Lösung beim Stehenlassen zu. Die Gleichgewichte wurden UV-optisch verfolgt. In 70 proz. H₂SO₄ lösen sich β -Diketone als (mesomere) Enol-Oxoniumsalze, die ähnlich absorbieren wie die Enolate.

2) Benzoylaceton liefert mit abs.-ätherischer Diazomethan-Lösung und Siedestein-Katalyse bei +2° in über 85% Ausbeute den derbkristallinen, gelblichen *cis*-Enolmethyläther (Fp 79°), der sich leicht in eine etwas stabilere, hemitrop-isomere Form (farblose feine Nadelchen, Fp 81°) umwandelt. Beide lagern sich bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Tagen in die ölige *trans*-Form um, die bereits von Claisen aus Benzoylaceton mit Orthoameisensäure-methylester erhalten und als „A-Äther“ Ph-CO-CH=C(OCH₃)-CH₃ bewiesen wurde. Im Rest-Öl der Diazomethan-Einwirkung befinden sich die *cis-trans*-isomeren „B-Äther“ Ph-C(OCH₃)=CH-CO-CH₃.

Benzoylcamphor liefert mit CH₂N₂ unter den verschiedensten Bedingungen anscheinend ausschließlich „exocyclische“ Enolmethyläther, also „B-Äther“. Die *cis*-Form (Fp 85°) lagert sich bei längerem Erwärmen auf 150° in ein isomeres Öl, vermutlich die *trans*-Form, um.

2-Benzoyl-cyclohexanon, das eine auffallend kleine Enolisierungstendenz zeigt, wird durch CH₂N₂ in gewöhnlichem Äther unter Ringöffnung in den ε -Benzoyl-capronsäure-methylester (Kp₁₇ = 202°) übergeführt; bei langer Einwirkung von abs.-ätherischer CH₂N₂-Lösung erhält man schließlich einen ölichen Enolmethyläther (Kp_{0.8} = 122°), vermutlich den exocyclischen *trans*-Methyläther.

Aussprache:

H. Stetter, Bonn: Die Oxoniumsalzbildung kann bei den in 2-Stellung alkylierten Dihydroresorzinien bestätigt werden. Diese in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich glatt in verdünnten Mineralsäuren.

H. BAGANZ, Berlin: Über 1,2-Dialkoxyäthene.

Die Darstellung von 1,2-Diäthoxyäthenen gelang durch katalytische Alkohol-Abspaltung aus Äthoxy-acetaldehyd-diäthylacetal in Gegenwart von Natrium-sek.-phosphat in einer der von Flraig²⁷⁾ angegebenen ähnlichen Apparatur. Die physikalischen Daten stimmen gut mit denen in der Zwischenzeit von Mc Elvain²⁸⁾ veröffentlichten überein. Es konnte festgestellt werden, daß es sich

²⁵⁾ H. Stobbe, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 921 [1909]; Liebigs Ann. Chem. 370, 105 [1909].

²⁶⁾ Diese Ztschr. 63, 289 [1951].

²⁷⁾ Flraig, Liebigs Ann. Chem. 568, 1—23 [1950].

²⁸⁾ Mc Elvain, J. Amer. Chem. Soc. 73, 915 [1951].

bei dem früher aus Äthoxyacetal und Phthalsäureanhydrid dargestellten Produkt²⁹) nicht um 1,2-Diäthoxyäthen, sondern um ein azeotropes Gemisch von 3 % 1,2-Diäthoxyäthen und 97 % Äthylalkohol handelt. Der Nachweis des im Reaktionsgemisch enthaltenen 1,2-Diäthoxyäthen gelang durch Überführung in 1,1,2,2-Tetraäthoxyäthan, durch Bromaddition und Umsatz mit Natriumäthylat. Zur Darstellung der 1,2-Dialkoxyäthene wurde eine Apparatur entwickelt, die kontinuierlich und bei Normaldruck arbeitet. Cerdioxyl und Eisen(III)-oxyd aktiviert mit Magnesiumoxyd erwiesen sich als sehr gute Katalysatoren zur Alkoholabspaltung aus Alkoxyacetalddehyd-dialkylacetalen. Niedrigsiedende Spaltprodukte traten, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen auf. Es wurden in Gegenwart der Katalysatoren 1,2-Dipropoxy-, 1,2-Diisopropoxy- und 1,2-Di-n-butoxyäthen aus den entspr. Alkoxyacetalen dargestellt. Man charakterisiert die Verbindungen durch Analyse und physikalische Konstanten. Die aus Brechungsindizes und Dichten berechneten Molekularrefraktionen zeigten eine Exaltation gegenüber den aus Bindungs- und Atomrefraktionen berechneten Werten. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei anderen Verbindungen die eine Äther-Funktion in Nachbarschaft zu einer Doppelbindung tragen. Durch Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel wurden die entspr. Glykol-di-alkyläther erhalten.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Fragt nach Stabilität der Brom-Addukte sowie nach dem Auftreten von cis-trans-Isomeren. Vortr.: Bromaddukte konnten bisher noch nicht isoliert werden, da bei der Destillation HBr-Abspaltung erfolgte. Die Arbeiten über Darstellung von Halogenaddukten und über die Trennung der cis-trans-Isomeren 1,2-Dialkoxyäthene sind noch nicht abgeschlossen.

8. Oktober 1952

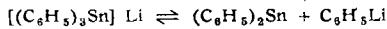
H. ZIMMER, Berlin-Charlottenburg: Beiträge zur Reaktionsweise von Triphenylzinn-alkalimetall-Verbindungen.

Der Reaktionsmechanismus der Triphenylzinn-alkalimetall-Verbindungen mit Halogenkohlenwasserstoffen ist wenig geklärt. Es wurde angenommen, daß eine Reaktion im Sinne der Gleichung (1):



stattfindet. Derartige Umsetzungen sind von *R. F. Chambers* und *P. Scherer* für das Triphenylzinn-natrium, von *G. Wittig*, *F. J. Meyer* und *G. Lange* sowie von *H. Gilman* und *S. D. Rosenberg* für das Triphenylzinn-lithium beschrieben worden. Dabei treten Nebenprodukte, wie Tetraphenylzinn und Diphenylzinnoxyd auf, deren Bildung auf Grund von Gleichung (1) unverständlich erscheint.

Nimmt man dagegen an, daß die Triphenylzinn-alkalimetall-Verbindungen Komplexe des 2-wertigen Zinns sind und nach



bis zu einem gewissen Grade dissoziieren können, so wird ihre Reaktionsweise verständlich. Als Beweis konnten die Dissoziationsprodukte durch spezifische Reaktionen nachgewiesen werden. Zinndiphenyl wurde durch Umsatz mit Brom, der in momentaner Reaktion quantitativ zu Diphenylzinn-dibromid verläuft, nachgewiesen, während Lithiumphenyl durch eine von *G. Wittig* beschriebene Reaktion mit Fluoren und Überführung des gebildeten 9-Lithiumfluorens mittels festem CO₂ in die Fluoren-carbonsäure-(9), im Reaktionsgemisch festgestellt wurde.

Für die Entstehung der normalen Reaktionsprodukte, wie sie nach Gleichung (1) zu erwarten sind, wird angenommen, daß das 2-wertige Zinn im Triphenylzinn-lithium durch Reaktion mit positivem Halogen nach



zum 4-wertigen Zinn in einer Redoxreaktion — unter gleichzeitiger Reduktion des Jod-Kations zum Jod-Anion — oxydiert wird. Dieses Verhalten wird durch Umsetzung des Triphenylzinn-lithium mit Jod-, Brom- oder Chlorbenzol bewiesen, wobei die Ausbeuten an Tetraphenylzinn entsprechend der Zunahme der relativen Elektronenaffinität der Halogene in der obenstehenden Reihenfolge abnahmen. Vollkommen analog verliefen die Versuche mit Triphenylbleilithium, für das ebenfalls eine Komplexdissoziation nachgewiesen wurde.

H. ERDMANN, Darmstadt: Konstitutionsermittlungen von Sulfato-Chrom(III)-Komplexen mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen³⁰.

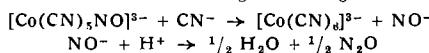
²⁹⁾ *H. Scheibler u. H. Baganz*, Liebigs Ann. Chem. 565, 137—176 [1949].

³⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 500 [1952].

R. NAST, München: Stickoxyd-haltige Cyanokomplexe von Kobalt (mit Fr. Dr. M. Rohmer).

Durch Reaktion von schwarzem [Co(NH₃)₅NO]Cl₂ mit wäßriger KCN-Lösung, im Sinne der Gleichung

[Co(NH₃)₅NO]Cl₂ + 5 KCN → K₅[Co(CN)₅NO] + 2 KCl + 5 NH₃, wurde das gelbe Kalium-nitroso-pentacyano-cobaltat(III)-dihydrat K₅[Co(CN)₅NO] · 2H₂O erstmals isoliert. Es ist ein sehr stabiler, diamagnetischer Durchdringungskomplex, in dem das NO sich nur mit 1 Elektron am Aufbau der „Krypton-Konfiguration“ des zentralen Metallatoms beteiligt. Seine Umsetzung mit Kaliumamalgam in wäßriger Lösung führt zu dem bisher unbekannten Kalium-hydroxo-pentacyano-cobaltat(III) K₅[Co(CN)₅OH], die Reaktion mit überschüssigem KCN gemäß

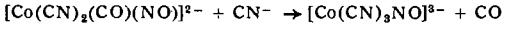
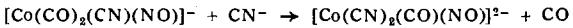


unter N₂O-Entwicklung zum K₅[Co(CN)₆].

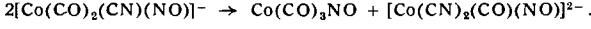
Ferner wurde gezeigt, daß durch Umsetzung von Kobalt-nitrosylcarbonyl mit KCN in absolutem Methanol Kohlenoxyd-Substitution, entsprechend der Gleichung



unter Bildung des braunroten, kristallisierten Kalium-nitrosylcyanido-carbonyl-cobaltat(-I) erfolgt. Dieser sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche, diamagnetische Durchdringungskomplex, der die 3 isosteren Gruppen [C≡N]⁻, [C≡O]⁻, [$\bar{N}\equiv O$]⁺ als Liganden enthält, läßt sich nur unter drastischen Bedingungen gemäß



weiter substituieren, wobei das als Endprodukt zu erwartende Nitrosylprussiat K₅[Co(CN)₃NO] unter innermolekularer Oxydation zerstetzt wird. Der monosubstituierte Komplex unterliegt in sauren Lösungen rasch einer Dismutation im Sinne der Gleichung



J. WERNET, Freiburg: Untersuchungen an Chlorkomplexverbindungen (unter Mitarbeit von *H. Leibiger*).

Während die im K₂PtCl₆-Typ kristallisierenden Chlorkomplexverbindungen z. B. des Pt und des Sn schon lange bekannt sind, waren einige analoge Verbindungen des Ti, Zr, Pb und Se, nämlich (NH₄)₂TiCl₆, K₂TiCl₆, Tl₂TiCl₆, (NH₄)₂ZrCl₆, K₂ZrCl₆, Tl₂ZrCl₆, K₂PbCl₆ und K₂SeCl₆ bisher z. Tl. unbekannt, z. Tl. nicht vollständig untersucht. Frühere Versuche zu ihrer Darstellung bzw. Isolierung scheiterten an ihrer großen Löslichkeit und an ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit.

Die Löslichkeiten dieser Verbindungen nehmen mit zunehmender HCl-Konzentration stark ab. Es wird geschildert, wie sie, unter Ausnutzung des Löslichkeitsverhaltens der Ausgangskomponenten, durch Sättigen wäßriger Lösungen der Chloride mit HCl-Gas dargestellt wurden. Mit Hilfe einer kleinen Apparatur gelang ihre Isolierung und Trocknung unter Feuchtigkeitsauschluß. Die Ergebnisse der chemischen und röntgenographischen Untersuchung werden dargelegt.

E. O. FISCHER, München: Über Cyclopentadien-Komplexe des Eisens und Kobalts.

Das Dicyclopentadienyleisen³¹) Fe(C₅H₅)₂, dessen Sublimierbarkeit, unpolarer Charakter und große Stabilität gegen die ursprüngliche Ansicht sprechen, daß es sich hier um eine einfache, polar gebaute, metallorganische Verbindung handelt, stellt einen neuartigen Typ eines Durchdringungskomplexes dar. Das zentrale Eisen(II)-Ion besitzt durch oktaedrisch koordinative Bindung an die beiden dreizähligen, aromatisierten, parallel einander gegenüberstehenden Cyclopentadien-Anionen Krypton-Konfiguration. Die koordinative Absättigung des Eisens, der experimentell festgestellte Diamagnetismus, sowie die röntgenographisch ermittelten Werte der Elementarzelle, die ein gestrecktes Modell praktisch ausschließen, bestätigen diese Auffassung. Durch geeignete Oxydation läßt sich daraus ein dichroitisches, blaurote, nunmehr wasserlösliches Dicyclopentadienyleisen(III)-Kation [Fe(C₅H₅)₂]⁺ darstellen, so daß die Analogie zu den Ionen [Fe(CN)₆]⁴⁻ und [Fe(CN)₆]³⁻ klar hervortritt. Das charakteristisch gefärbte Ion bildet schwerlösliche Salze mit [HgJ₄]²⁻, [Bi₄]²⁻, [Cr(SCN)₄(NH₃)₂]⁻. In Übertragung dieser Gedankengänge über die Struktur der Eisenkomplexe läßt sich entsprechend durch Grignardierung auch ein sehr stabiles, gelbes, wasserlösliches Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation [Co(C₅H₅)₂]⁺ erhalten. Es ist diamagnetisch und besitzt demnach denselben strukturellen Aufbau. Dies konnte auch damit bewiesen werden, daß eine

³¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 143, 229 [1952] sowie Z. Naturforsch. 7b, 377 [1952].

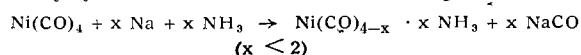
Debye-Scherrer-Aufnahme des schwerlöslichen Reineckeats praktisch gleiche Linienfolge und gleiche Intensitäten mit dem der Eisen(III)-Verbindung zeigt. Das Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation, welches eine starke Base darstellt, läßt sich ebenfalls mit $[HgJ_4]^{2-}$ sowie $[BiJ_4]^-$ ausfällen, mit Kobaltecarbonylat entsteht schwerlösliches $[Co(C_5H_5)_2][Co(CO)_4]$, mit Eisencarbonylat eine Verbindung vom Typ $[Co(C_5H_5)_2][HFe(CO)_4]$. Es ist anzunehmen, daß solche Cyclopentadien-Metallkomplexe auch noch bei anderen Übergangselementen darstellbar sind, die echte Hexacyano-Durchdringungskomplexe mit Edelgasstruktur zu bilden vermögen.

Aussprache:

H. Zimmer, Berlin-Charlottenburg: Eigene Versuche an Li- und Hg-organischen Verbindungen von Cyclopentadien-Homologen zeigen, daß die Stabilisierung der Metall-Kohlenstoffbindung nicht nur auf das Cyclopentadien beschränkt ist, sondern auch auf dessen Homologe auszudehnen ist.

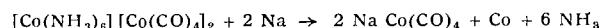
H. BEHRENS, München: Über neue Reaktionen von Metallcarbonylen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak.

In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich sowohl Metalcarbonylwasserstoffe³²⁾ wie auch reine monomere und mehrkernige Metalcarbonyle³³⁾ mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak umzusetzen vermögen. Bei letzteren entstehen bei denjenigen Metallen, von denen sich Carbonylwasserstoffe ableiten, deren Alkalialze. Ganz anders verläuft dagegen die Reaktion beim Nickelcarbonyl, von dem ja bekanntlich kein Carbonylhydrid bekannt ist. Nach der Gleichung



wird CO durch NH_3 substituiert, wobei das CO vom Natrium als $NaCO$ gebunden wird, das — im Gegensatz zur entstandenen Carbonyl-Verbindung — in flüssigem Ammoniak unlöslich ist. Die tiefrot gefärbten Verbindungen verlieren bereits bei -30° Ammoniak und unterliegen dabei der Disproportionierung zu $Ni(CO)_4$ und metallischem Nickel. Weitere Eigenschaften und Reaktionen werden beschrieben.

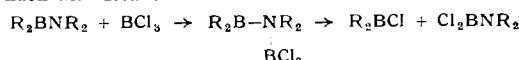
Auch verschiedene salzartige und nichtsalzartige Metallderivate des Kobalt- und Eisen-carbonyl-wasserstoffs setzen sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak um, wobei stets die Natriumsalze der betr. Carbonylhydride gebildet werden. $[Co(CO)_4]_2$ und $[Co(CO)_3]^-$ bei tiefen Temperaturen in flüssigem Ammoniak völlig unlöslich — lösen sich beim Kp des Ammoniaks (-33°) langsam unter Abgabe von CO vollständig auf, wobei in beiden Fällen die Verbindung $[Co(NH_3)_6][Co(CO)_4]_2$ entsteht. Die Reaktion dieser Lösung mit Natrium verläuft gemäß:



Der gleiche Komplex mit dem Anion $FeH(CO)_4$ ergibt unter Entwicklung von H_2 sinngemäß $Na_2Fe(CO)_4$ und ebenfalls metallisches Co.

H. J. BECHER, Stuttgart: Donoreigenschaften des Stickstoffatoms in Bor-Stickstoff-Verbindungen.

Viele Besonderheiten der Bor-Stickstoff-Bindung sind damit zu erklären, daß der Stickstoff sein freies Elektronenpaar in eine vorhandene BN-Bindung einbauen und ihr damit einen höheren Bindungsgrad geben kann. Raman-Spektren und Dipolmomentmessungen haben hiervon neuerdings eine genauere Vorstellung ermöglicht³⁴⁾. Einen weiteren Beitrag zu diesem Bindungsproblem vermögen rein chemische Untersuchungen zu geben: Ist der Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar zusätzlich an einer BN-Bindung beteiligt, sollte er nur noch ein geringes Anlagerungsvermögen für Acceptor-moleküle zeigen. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang die Reaktionen von Borazenen als Bor-Stickstoff-Verbindungen mit Borin-Derivaten wie $B(CH_3)_3$, BCl_3 , BF_3 als Acceptoren. Schwache Acceptoren wie $B(CH_3)_3$, $(CH_3)_2BF$ werden überhaupt nicht angelagert. BF_3 und BCl_3 geben nur bei tiefen Temperaturen beständige Additionsverbindungen, die schon unterhalb Zimmertemperatur zerfallen. Hierbei entstehen nicht die ursprünglichen Reaktionskomponenten, sondern nach dem Reaktionsmechanismus



findet ein Substituentenaustausch statt. Demnach hat das Stickstoffatom in Borazenen nur noch geringe Donoreigenschaften, wie es bei einer Mehrfachbindung zu erwarten ist.

³²⁾ H. Behrens, diese Ztschr. 61, 444 [1949].

³³⁾ H. Behrens, Z. Naturforsch. 7b, 320 [1952].

³⁴⁾ H. J. Becher u. J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 268, 133 [1952]. H. J. Becher, ebenda, im Druck.

W. BUES, Stuttgart: Anlagerung von BF_3 an NO und NO_2 .

Kühlt man ein Gemisch von BF_3 und NO mit flüssiger Luft, so entsteht die Verbindung BF_3NO in Form einer festen, intensiv roten Substanz. Die Abhängigkeit der Bildungstemperatur vom NO-Partialdruck wurde gemessen. Beim längeren Verweilen in der Kälte disproportioniert das angelagerte NO in N_2O und NO_2 . Letzteres verbleibt als NO_2BF_3 am Katalysator und bildet ein weißes Pulver. Da die Verbindung diamagnetisch und farblos ist und weiter ein sehr linienreiches Raman-Spektrum zeigt, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß NO_2BF_3 in dimerer Form vorliegt. Eigentümlicherweise liegen die höchsten Frequenzen vom N_2O_4 erheblich tiefer als die vom $(NO_2BF_3)_2$, was durch Aufhebung der Resonanz im N_2O_4 und Lokalisierung einer NO-Doppelbindung bei der Anlagerung gedeutet wird.

Aussprache:

F. Seel, Würzburg: Ein BF_3 -NO entsprechendes — ebenfalls intensiv rotes und sehr unbeständiges Additionsprodukt mit NO bildet auch SO_3 . Im solvatisierten Zustand blaues SO_3 ; NO ist wahrscheinlich die beim Bleikammerprozeß beobachtete „blaue Säure“.

H. HELLMANN, Tübingen: Kohlenstoffalkylierung mit tertären Basen³⁵⁾.

Zahlreiche — aber nicht alle — tertäre Mannich-Basen und deren quaternäre Salze können auf Verbindungen mit acidem, kohlenstoff-gebundem Wasserstoff alkylierend wirken. Ein kritischer Vergleich aller bisher nach dieser Methode ausgeführten C-Alkylierungen führt zu dem Schluß, daß, je nach Konstitution des alkylierenden Amins, zwischen zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen unterschieden werden muß:

1) Bei Mannich-Basen, welche durch Abspaltung von sek. Amin in reaktionsfähige Äthylen-Derivate übergehen können, reagieren diese Äthylen-Derivate mit der zu alkylierenden Substanz nach Art einer Michael-Kondensation weiter.

2) Bei Mannich-Basen, denen die Amin-Abspaltung aus konstitutionellen Gründen versperrt ist, verbindet sich das bei Freisetzen von tert. Amin aus dem quaternären Ammonium-Ion entstehende Carbenium-Ion mit dem Anion der zu alkylierenden Substanz.

Der Alkylierungs-Mechanismus der von uns für die Synthese von Aminosäuren empfohlenen tert. Esterbasen³⁶⁾ wird erläutert.

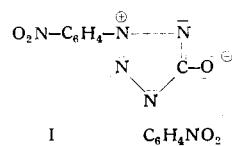
S. HÜNIG, Marburg-L.: Über eine Reaktivitätsreihe aktiver Methylen-Verbindungen.

Wegen der besonderen Bedeutung aktiver Methylen-Verbindungen in der synthetischen Chemie wurde eine systematische Reihe von 47 Methylen-Verbindungen der Formel CH_2XY ($X = CHO$, $COCH_3$, CN , $COOR$, $CONH_2$, $COOH$, NO_2 , SO_2CH_3 , $SOCH_3$, C_6H_5) einer möglichst eindeutigen Reaktion unterworfen. Geeignet ist die Kupplung mit p-Nitro-benzoldiazoniumsalz in verschiedenen Pufferlösungen. Sehr aktive Methylen-Verbindungen kuppeln bereits in stark saurer Lösung, weniger aktive erst im alkalischen Milieu. Durch Anordnung nach dem kleinsten p_H -Wert, bei dem noch Kupplung eintritt, entstehen 9 Gruppen unterschiedlicher Reaktivität. Auch β -Disulfone kuppeln entgegen der bisherigen Annahme. Die Anordnung nach konstantem X läßt die Y-Substituenten in allen Kombinationen in gleicher Reihenfolge erscheinen. Daraus folgt, daß die Wirkung der Substituenten auf die Gruppe $>CH_2$ im wesentlichen additiv ist, so daß sich folgende Aktivierungsreihe ergibt:



Die präparative Bearbeitung zeigt, daß größtenteils die erwarteten Hydrazone entstehen. Carboxyl-Gruppen werden völlig eliminiert, überwiegend unter Formazyl-Bildung.

Die β -Disulfone bilden neben dem Hydrazon eine Verbindung $C_{13}H_8O_5N_6$, wobei beide Sulfon-Gruppen als Sulfinsäure austreten, die zum p-Nitro-benzoldiazosulfon weiterkuppelt. Der Verbindung kommt Formel I zu, welche auch für die analoge Substanz gilt, die Backer³⁷⁾ mit Benzoldiazoniumsalz isoliert hat, und die bereits von Busch³⁸⁾ auf anderem Wege synthetisiert wurde.



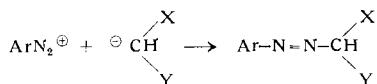
³⁵⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

³⁶⁾ A. Butenandt u. H. Hellmann, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 284, 168 [1949]. Dieselben u. E. Renz, ebenda 284, 175 [1949]. H. Hellmann u. E. Brendle, ebenda 287, 235 [1951]. H. Hellmann u. E. Renz, Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 901 [1951].

³⁷⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70, 733 [1951].

³⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1454 [1929].

Da trotz verschiedener Reaktionsprodukte die Kupplung über die Primärstufe



läuft, ist die obige Reihe gerechtfertigt; sie gilt jedoch nur für Reaktionen mit prinzipiell gleichem Chemismus.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Die Reihe kann zur Seite der schwächer reaktiven Körper hin in feiner Abstufung ergänzt werden. Wo die Arndt-Eistertsche Diazomethan- sowie die Deuterium-Austausch-Methode versagt, führen H-Austauschreaktionen mit metallorganischen Verbindungen weiter. Wo selbst Li-organische Verbindungen (Ziegler, Wittig, Gilman u. a.) versagen, kommen Na-Alkyle noch weiter. Über den engen Bereich der Conantschen Reihe hinaus läßt sich die Reihe der „extrem schwachen Säuren“ über die Aromaten und einfachen Olefine bis zu den Paraffinen als allerschwächster „Säuren“ erfassen.

LOTTE LOEWE, Istanbul: Über die Abhängigkeit des Enolgehaltes homologer Acetylacetone von der Kettenlänge.

Der Enolgehalt homologer Acetylacetone steigt im unverdünnten, flüssigen Zustand mit wachsender Länge der Alkyl-Gruppe. In hinreichend verdünnten Lösungen dagegen ist der Enolgehalt im gleichen Lösungsmittel für das erste und höchste Glied der Reihe immer dasselbe, für die mittleren Glieder sogar ein wenig niedriger. Das besagt, daß die Enolisierungstendenz dieser β -Diketone von der Kettenlänge unabhängig ist und daß das Ansteigen des Enolgehaltes der unverdünnten Substanzen ausschließlich auf hydrophober „Eigensolvatation“ beruht.

Aussprache:

B. Eistert, Ludwigshafen: Die Beziehungen zwischen Konstitution und Enolgehalt sind offensichtlich in verdünnten Lösungen viel einfacher als in der Gasphase, in der nach G. Briegleb (diese Ztschr. 64, 409 [1952]) die Länge und Natur von Alkyl-Gruppen einen großen, häufig verschiedenartigen Einfluß auf das Entropie-Glied ausübt. Solventien scheinen diesen Einfluß weitgehend zu nivellieren. *A. Lüttringhaus, Freiburg:* In dem klaren Ergebnissen der Vortr. stecken vielleicht zwei, zufällig in gleichem Sinne wirkende Hauptfaktoren. Die Lösungsmittel können neben der Chelation an sich auch die Gestalt der Alkylkette stark beeinflussen. Affine Lösungsmittel (als verwandtestes der Stoff selbst) strecken oder versteifen die Kette und unterdrücken so intramolekulare Störungen des Enolchelates. Das erklärt auch befriedigend den größeren Enolgehalt bei steigender Alkyl-Länge.

G. E. UTZINGER, Basel: Neue Aspekte der Acetessigester-alkylierung.

Entgegen der in der Literatur vertretenen Auffassung wurde festgestellt, daß die über das Natriumsalz zugänglichen Alkyl-acetessigester keine einheitlichen C-Derivate sind, sondern eine unbeständige, Brom verbrauchende Begleitsubstanz enthalten, von welcher das reine C-Derivat mit Hilfe des Reagens von Girard und Sandulesco abgetrennt werden kann. Die UV-Absorptionsspektren der Begleitsubstanzen, in welchen die Bande um 280 μm für die Keto-Gruppe noch enthalten ist, unterscheiden sich stark vom bekannten O-Derivat, dem Enoläther des Acetessigesters: β -Äthoxyerotosäureester.

*O. Neff*³⁹⁾ hat zuerst aus Kupferacetessigester nicht charakterisierbare labile Öle erhalten, welche bei der alkalischen Verseifung nicht die erwarteten β -Alkoxy-crotonsäuren lieferten. Wie jetzt festgestellt wurde, zeigt deren Spektrum ebenfalls den neuen dritten Spektraltyp. Durch Alkylierung von Natriumäthyl-acetessigester bei 20° erhält man einen neuen isomeren, Brom verbrauchenden Diäthyl-acetessigester des neuen dritten Spektraltyps analysenrein.

Aus dem Kupfer-acetessigsäure-diäthylamid⁴⁰⁾ dargestelltes o-Chlorbenzyl-acetessigsäure-diäthylamid des neuen Typs konnte thermisch in das kristallisierte C-Derivat umgelagert werden. Die Äthoxy-Bestimmung der neuen Acetessigester-Derivate nach Zeisel lieferte Zwischenwerte der für 1 und 2 Äthoxyle berechneten. Substanzen mit gleichen Eigenschaften wurden von McElvain⁴¹⁾ unter den Ketenacetalen beschrieben, doch fehlen die Beispiele mit Acetylgruppe.

Die Spektren der Natrium- und Cu-Salze von Acetessigester und Acetessigsäure-diäthylamid⁴⁰⁾ sind primär fast gleich und werden infolge Ähnlichkeit mit dem Dihydro- γ -pyron-Spektral-Typ als γ -Pyron-Ringe zur Diskussion gestellt.

Das Spektrum des Natriumsalzes zeigt primär in allen Lösungsmitteln den Dihydro- γ -pyrontyp, verschiebt sich jedoch ebenfalls in allen Lösungsmitteln zu einem Typ, welcher (am sichtbarsten in Äther) mit demjenigen der Cyclohexadiene in Analogie gebracht

³⁹⁾ O. Neff, Liebigs Ann. Chem. 266, 103 [1891].

⁴⁰⁾ G. Ed. Utzinger, Helv. Chim. Acta 35, 1359 [1952].

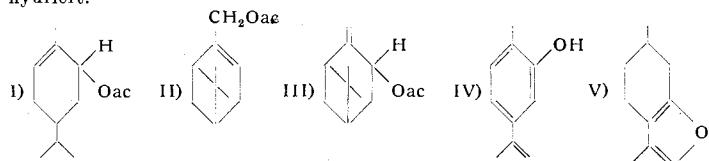
⁴¹⁾ Z. B. S. M. McElvain u. Kundiger, J. Amer. Chem. Soc. 64, 254 [1942].

wird. Dieser Vorgang wird durch Platzwechsel von Ester-carbonyl-O und Ester-alkoxyl-O im γ -Pyronchelat-Ring erklärt. Die neuen Formulierungen lassen verschiedene Möglichkeiten der C- und O-Alkylierung offen.

An Literaturbeispielen wird festgestellt, daß Synthesen hauptsächlich mit Dialkyl-acetessigestern ganz unbefriedigend verließen. Die von v. Auwers und Dersch⁴²⁾ neben der Wagner-Meerwein-Umlagerung beobachtete Alkohol-Abspaltung aus 1-Phenyl-3,4,4-trialkyl-oxypyrazolin ist, wie festgestellt wurde, durch unreine Dialkyl-acetessigester bedingt. Die ebenda beschriebenen 1-Phenyl-3,4,4-trialkyl-pyrazolone zeigen, mit reinen Ausgangsmaterialien hergestellt, ganz andere Schmelzpunkte.

W. TREIBS mit *G. LUCIUS* und *H. KÖGLER*, Leipzig: Über den Reaktionsmechanismus und einige charakteristische Beispiele der acylierenden Oxydation mittels Quecksilber(II)-acetat.

Die von uns gefundene acylierende Oxydation mittels Quecksilber(II)-acetat findet bei Cycloolefinen unter Umlagerung der Doppelbindung und – auch bei Ringketonen – in 2 Stufen: 1) unter Reduktion zu Hg(II)-acetat bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und 2) unter Quecksilber-Ausscheidung bei höherer Temperatur statt. Die Reaktionsprodukte sind in beiden Stufen gleich, die Ausbeuten in der 1. Stufe meist besser. In besonderen Fällen tritt Dehydrierung ein. Aus D-1-Menthens wird D,L-Carvonacetat (I), aus α - und β -Pinen ein Gemisch von Myrthenol- (II) und Pinocarveol-acetat (III) erhalten. Carvon wird zum Dehydrocarvacrol (IV), Pulegon zum Menthofuran (V) dehydriert.

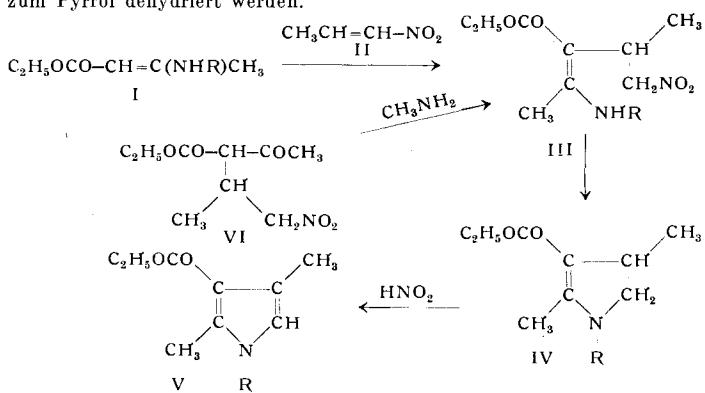


Aussprache:

Beckmann: Die bei der Einwirkung von Säuren auf Pinen auftretenden Esteraktionen neigen bekanntlich außerordentlich zu Umlagerungen unter Ausbildung des Camphan-Ringsystems. Es ist bemerkenswert, daß bei den Reaktionen mit Quecksilber(II)-acetat derartige Umlagerungen nicht beobachtet wurden, obwohl dabei ein ionischer Reaktionsmechanismus angenommen wird. *R. Criegee, Karlsruhe:* α -Pinen wird von Bleitetlluracetat ohne Verschiebung der Doppelbindung acetoxyliert. Der Verlauf der Oxydation von Olefinen mit Bleitetlluracetat hängt sehr stark von dem Bau des Olefins und den Reaktionsbedingungen ab. So wohl radikalische wie ionische Mechanismen erscheinen möglich. *G. Hesse, Freiburg:* Substituierte Phenylglycolsäuren und Phenylglykoxale werden durch Kupfer(II)-acetat zu den entsprechenden Aldehyden oxydiert.

C. A. GROB und *K. CAMENISCH*, Basel/Schweiz: Eine neue Pyrrolring-Synthese.

N-substituierte β -Aminocrotonsäure-ester (I) addieren 1-Nitropropen (II) nach Art einer Michael-Kondensation unter direkter Bildung von N-substituierten 2,4-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrolen V. So führt beispielsweise die Kondensation des Nitroolefins II mit β -Methylamino-crotonsäure-äthylester (I, R=CH₃) in Äther bei Zimmertemperatur zu 70% 1,2,4-Trimethyl-3-carbäthoxypyrrol (V, R=CH₃). Die Synthese kann variiert werden, indem Acetessigester zunächst mit 1-Nitropropen zu α -(β -Nitroisopropyl)-acetessigester VI kondensiert und dieser mit Methylamin in das Pyrrol V übergeführt wird. Den Anzeichen nach verläuft die Synthese über disubstituierte β -Aminocrotonsäureester der Struktur III, welche spontan zu einem Dihydropyrrrol IV Ringschluß erleiden und durch die abgespalte Salpetrige Säure gleichzeitig zum Pyrrol dehydriert werden.



⁴²⁾ K. v. Auwers u. F. Dersch, Liebigs Ann. Chem. 462, 104 [1928].

F. KRÖHNKE, Säckingen: Bathochromie durch Salzbildung^{43).}

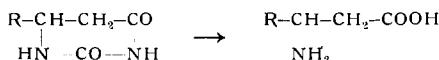
H. BRINTZINGER, Stuttgart: Synthesen mit Alkylschwefelchloriden, Chloralkylschwefelchloriden und Alkyldischwefelchloriden^{44).}

L. BIRKOFER, Stuttgart-Heidelberg: Untersuchungen über β-Aminosäuren.

Aus biologischen Gründen war es interessant, die noch unbekannte β-Aminopimelinsäure zu erhalten. Als Ausgangsprodukt für die Synthese erwies sich der β-Ketopimelinsäure-ester als günstig. Da die geplante hydrierende Aminierung des Ketosteres als auch der freien Ketosäure zur Amino-Verbindung nach Knoop nicht zum Erfolg führte, wurden zum Studium der in Frage kommenden Reaktionen eine Reihe von Modellversuchen mit dem leicht zugänglichen Acetessigerester ausgeführt. Es zeigte sich hierbei, daß in erster Linie die Reduktion des Acetylhydrazons des Ketoesters mit Al-Amalgam die Amino-Verbindung lieferte. Unter Anwendung dieser Erfahrungen stellten wir das Acetylhydrazone des β-Ketopimelinsäure-esters (I) dar, das leicht Ringschluß zum 3-Carbäthoxy-n-propylpyrazolon-(5) erleidet. Dieses Verhalten deutet auf das Vorliegen des Hydrazons in der „syn“-Form. Bei der Al-Amalgamreduktion von I entstand der Piperidon-(2)-essigsäure-äthylester-(6), der mit Salzsäure das Hydrochlorid der β-Aminopimelinsäure ergab.

Zur Überführung des Hydrochlorids in die freie Aminopimelinsäure wurde ein Verfahren zum fraktionierten Anionenaustausch ausgearbeitet, das ganz allgemein gestattet, freie Monoamino-dicarbonsäuren aus den entspr. Hydrochloriden zu gewinnen.

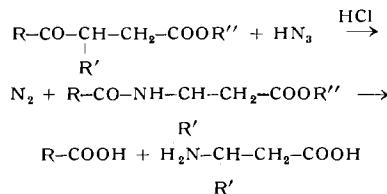
Bei der Suche nach einem allgemeinen Weg zur Synthese von β-Aminosäuren wurde die hydrolytische Spaltung von in 4-Stellung substituierten Dihydro-uracilen näher studiert.



Die Versuche zeigten, daß nicht alle Dihydrouracile die gewünschten β-Aminosäuren ergeben; es entstehen als Spaltprodukte auch stickstoff-freie Verbindungen. Die Art der Aufspaltung ist offenbar von dem in 4-Stellung des Dihydrouracils stehenden Substituenten abhängig.

Von den erhaltenen β-Aminosäuren wurden Schwermetall-Komplexsalze dargestellt und deren Stabilität mit den Metallkomplexsalzen der α-Aminosäuren verglichen.

Da die Spaltung der in 4-Stellung substituierten Dihydrouracile sich nicht als allgemeine Methode zur Darstellung von β-Aminosäuren erwies, wurde untersucht, ob sich die sog. „Schmidt-Reaktion“, auf γ-Ketoester angewandt, zu diesem Zweck eignet.



Wir erhielten in der Tat aus Cyclopentanonester-β-Aminopimelinsäure, aus Lävulinsäureester das β-Alanin und aus β-Methyl-lävulinsäureester die β-Aminobuttersäure in guter Ausbeute.

H. ZAHN und E. R. FRITZE⁴⁵⁾, Heidelberg: Zum Abbau von Aminosäuren mit Salpetersäure (vorgetr. von H. Zahn).

Im Zusammenhang mit röntgenographischen Befunden an ni-triertem Keratin und Fibroin⁴⁶⁾ wurde das Verhalten von Tyrosin, 3,4-Dioxyphenylalanin, Cystein und Tryptophan gegen 1,3 n HNO₃ bei 70° C analytisch und präparativ untersucht. Die Reaktionsprodukte der Nitrierung von Tyrosin sind u. a. (außer den bekannten Verbindungen 3- und 3,5-Nitro- bzw. Dinitrotyrosin und Pikrinsäure) 3,5-Dinitro-p-oxyphenylmilsäure (Fp 162°, blaßgelbe Nadeln aus Wasser), synthetisiert aus 3,5-Dinitrotyrosin durch Desaminierung in der Hitze, 3-Nitro-p-oxyphenylmilsäure und Blausäure (Ausbeute etwa 17 Mol-% nach 48 h). Auch aus Cystein und 1,4 n HNO₃ entsteht bei 70° HCN. Der Mechanismus der Blausäure-Abspaltung wird diskutiert.

⁴³⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 401 [1952].

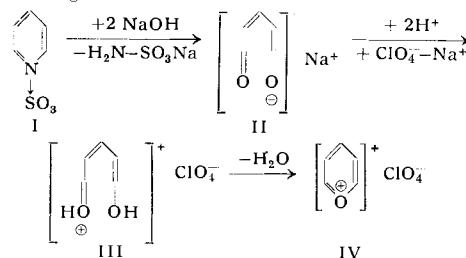
⁴⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 398 [1952].

⁴⁵⁾ Aus der Diplomarbeit E. R. Fritze, Heidelberg 1951.

⁴⁶⁾ H. Zahn, O. Kratky u. A. Sekora, Z. Naturforsch. 6b, 9 [1951].

F. KLAGES, München: Über den Austausch von Pyridin-Stickstoff gegen Oxonium-Sauerstoff.

Eine Substitution des Pyridin-Stickstoffs durch Oxonium-Sauerstoff gelingt, wenn man das von Baumgarten⁴⁷⁾ als Hydrolysenprodukt der Anhydro-pyridin-schwefelsäure (I) beschriebene Natriumensolat (II) des Glutacondialdehyds in methanolischer Lösung schnell mit einem großen Überschuß einer Lösung von 70 proz. Perchlorsäure in Äther versetzt. Das Enolat lagert hierbei zunächst unter Überspringen der Stufe des polymerisationsfreudigen freien Enols (bzw. Glutacon-dialdehyds) unmeßbar rasch zwei Protonen zu dem roten Oxoniumsalz (III) des Glutacondialdehyd-enols an, das wie das Enolat von II durch eine „benzolähnliche“ Mesomerie mit vollkommenem Valenzausgleich stabilisiert wird und daher im Gegensatz zum freien Aldehydsäurebeständig ist. Die eigentliche Pyryliumsalzbildung tritt erst in einer weiteren Reaktionsstufe unter Wasserabspaltung und Farbaufhellung ein:



Die Überführung der labilen Polyenkette aus dem Pyridin-Ring (in I) in den Pyrylium-Ring (in IV) wird danach trotz der jeweils sehr aggressiven Reaktionsmedien insbes. dadurch ermöglicht, daß sie nicht nur in den cyclischen Ausgangs- und Endverbindungen, sondern auch in den kettenförmigen Zwischenverbindungen einen „benzolartigen“ Charakter annimmt.

Pyryliumperchlorat (IV) ist eine nicht schmelzende, zwischen 250 und 300° heftig detonierende, sehr alkaliempfindliche farblose Substanz, die schon durch Wasser oder Methanol unter Bildung brauner Verharzungsprodukte zerstört wird. Ferner ist es infolge dieser Alkaliempfindlichkeit nur in geschmolzenem Ammoniumacetat als Reaktionsmedium der bekannten Rückumwandlung der Pyryliumsalze in Pyridinbasen⁴⁸⁾ zugänglich.

T. H. WIELAND, Frankfurt/M.: Über S-Acyl-Verbindungen des Glutathions.

Glutathion ist als Coferment des Enzyms Glyoxalase erkannt (Lohmann) und neuerdings als an der oxydativen Phosphorylierung von Triosephosphat beteiligt vermutet worden (Racker). Dabei wird eine Bindung der Substrate an den Schwefel dieser Sulphydryl-Verbindung angenommen. Nachdem dem Vortr. die Synthese von krist. S-Acetylglutathion durch Acetyl-Übertragung von Acetyl-thiophenol auf Glutathion gelungen war, wurde nun versucht auf ähnliche Weise das als Zwischenprodukt der Glyoxalase-Reaktion postulierte S-Lactyl-glutathion herzustellen. Dies gelang vom S-Alanyl-thiophenol aus, das durch Umsetzung von Alaninchlorid-HCl mit Thiophenol erhalten wurde. Der Aminosäure-ester gab beim Diazotieren Milchsäure-thiophenylester, der durch Gegenstromextraktion von anderen Acylthiophenolen abgetrennt wurde. Er lieferte schließlich mit Glutathion dessen S-Lactyl-Verbindung, die durch Alkali und Enzyme gespalten wird. In ähnlicher Reaktion konnte aus Methionyl-thiophenol S-Methionyl-glutathion erhalten werden. Im Hinblick auf eine mögliche Beteiligung von S-Aminoacyl-Verbindungen bei der Biosynthese von Peptiden und Proteinen wurden an diesem Substrat Untersuchungen mit verschiedenen Fermenten angestellt, aus denen eine solche Möglichkeit hervorgeht.

K. HASSE, Karlsruhe: Inaktivierung von Dehydrasen in Extrakt grüner Blätter.

Die Inaktivierung pflanzlicher Dehydrasen in Blattextrakten wird nicht nur hervorgerufen durch Gerbstoffe und andere thermostabile Inhaltsstoffe pflanzlicher Gewebe, sondern vor allem durch ein Zerstören der Co-Dehydrasen. In Blattextrakten werden Co-Zymase und freies Flavin-adenin-dinucleotid im Gegensatz zu Extrakt aus Erbsensamen in wenigen Minuten weitgehend durch die Wirkung von Phosphatasen gespalten. Papierchromatographische Untersuchungen zeigen die pyrophosphatische Aufspaltung der Co-Dehydrasen zu den Mononucleotiden und die sich daran anschließende schnelle Dephosphorylierung zu den Nucleosiden. In Erbsenextrakten wird Adenosin langsam weiter zu Adenin hydrolysiert und dieses zu Hypoxanthin desaminiert.

⁴⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1166 [1926].

⁴⁸⁾ A. v. Baeyer u. Piccard, Liebigs Ann. Chem. 384, 215 [1911].

W. LANGENBECK, Halle: Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von Basen-Verbindungen des Hämins, Häms und Eisen(II)-phthalocyanins.

Aus früheren Arbeiten des Vortr. ist bekannt, daß Imidazol und einige seiner Derivate besonders stabile Parahämatine der Zusammensetzung: Hämin, 2-Imidazol bilden. Bei Derivaten, deren 2- oder 4-Stellung mit Methyl- und Phenyl-Gruppen besetzt ist, findet infolge sterischer Hinderung keine Bildung von Parahämatinen und Hämochromogenen statt.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Basenverbindungen des Eisen(II)-phthalocyanins. Lösungen von Eisen(II)-phthalocyanin in 1-Chlor-naphthalin wurden spektrographisch untersucht. Das Spektrum der Lösungen verändert sich bei Zusatz von Imidazol sehr deutlich. Schon mit bloßem Auge kann man dabei zwei Stufen unterscheiden, eine sofort entstehende blaue und eine blaugrüne, die aus der blauen in der Kälte nur langsam, in der Hitze aber schnell hervorgeht. Die einfachste, wenn auch noch nicht bewiesene Annahme ist es, daß die blaue Verbindung 1 Moleköl Base enthält, die blaugrüne deren 2. Die Spektren der beiden Verbindungen unterscheiden sich in der Lage der Bänder nicht deutlich, wohl aber in deren Intensität. 1,5- und 4 (5)-Derivate des Imidazols zeigen dieselben Erscheinungen. Eine sterische Hinderung tritt erwartungsgemäß nicht auf, da die 4 (5)-Substituenten in die 5-Stellung ausweichen können. Auch bei einigen 2-Derivaten ist die sterische Hinderung hier nicht absolut, sondern relativ. Beim 2-Methyl- und 2-Äthyl-imidazol, ferner beim Benzimidazol bildet sich die Primärverbindung nur langsam, die Sekundärverbindung anscheinend nur in geringem Umfang. 2-Phenyl-imidazol hat keine Affinität zum Phthalocyanin. Vielleicht beruht die relative sterische Hinderung beim Eisen(II)-phthalocyanin darauf, daß seine besonders hohe Basenaffinität eine gewisse Verzerrung der Valenzwinkel ermöglicht.

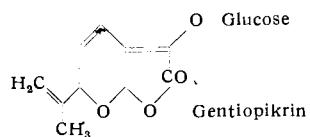
Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Die Affinität der Basen zur Komplexbildung ließe sich vielleicht an Hand der Konzentrationsabhängigkeit der Bandenverschiebung quantitativer erfassen. Vortr.: Qualitativ könnten wir solche Feststellungen bereits machen.

R. TSCHESCHE, Hamburg: Zum biochemischen Syntheseweg der Steroide⁴⁹.

F. KORTE, Hamburg: Zur Konstitution des Gentiopikrins.

Für das Gentiopikrin, einen Bitterstoff aus *Gentiana lutea* wird auf Grund des oxydativen Abbaus, der Hydrierung, Ozonisation, fermentativen Spaltung, Acetylierung, sowie UV- und UR-Absorption folgende Konstitutionsformel vorgeschlagen:



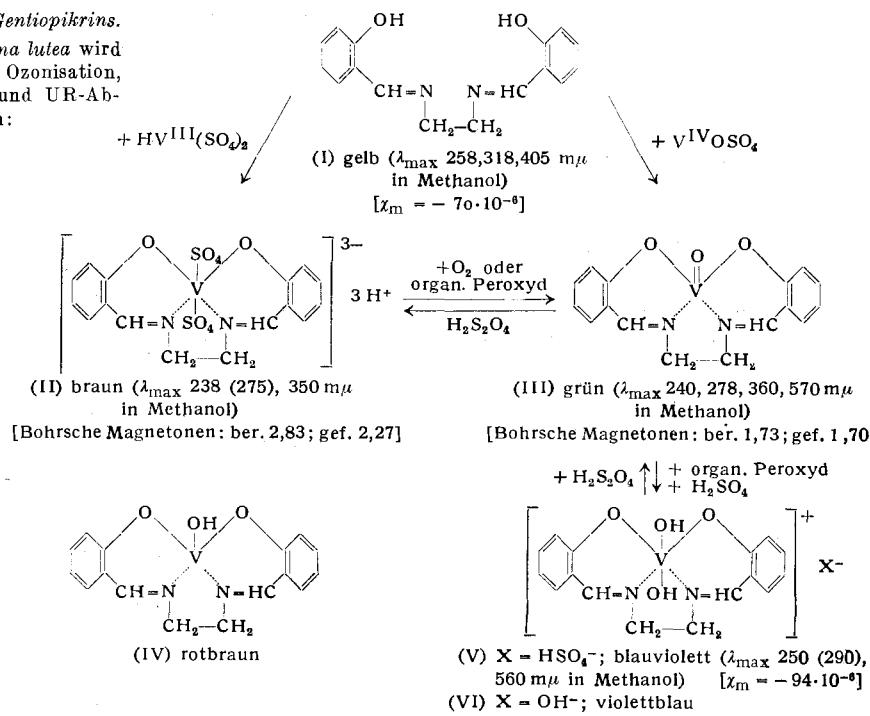
Bei der Hydrierung entsteht zunächst ein Tetrahydro-Derivat, dessen UV-Spektrum dem des dimeren Gentiojenins — das man bei der fermentativen Spaltung des Gentiopikrins erhält — entspricht. Da das Tetra-hydro-gentiopikrin noch die α - β -ungesättigte Lacton-Gruppierung besitzt, kann die Dimerisation nur unter Aufhebung der zum α - β -ungesättigten Lacton konjugiert stehenden Doppelbindung des 6-Ringes eintreten. Entsprechend läßt sich der Befund deuten, daß das Tetra-hydrogentiopikrin nicht mehr zur Dimerisation befähigt ist. Aus der Methyl-vinyl-Seitenkette bildet sich beim Abbau mit Kaliumpermanganat Essigsäure, bei der Oxydation erhält man Formaldehyd. Diese Gruppierung ist ebenfalls im UR-Spektrum nachweisbar, und von einer Vinylgruppe zu unterscheiden. Der Zucker läßt sich papierchromatographisch und über das Phenylhydrazen als Glucose identifizieren. Bei der Hydrierung des Tetra-hydro-gentiopikrins zum Hexa-hydro-gentiopikrin wird Glucose abgespalten, was für deren Verknüpfung am α - β -ungesättigten Lacton spricht. Auf die angenommene Stellung des Sauerstoffes im Dehydropyran-Ring deutet die Unbeständigkeit des Gentiopikrins gegenüber Säure. Für die Existenz des Gentiamarins, das sich beim Fermentieren oder Lagern des Gentiopikrins' bilden soll, ließ sich kein Anhaltspunkt finden, da auch aus einer 3 Jahre alten Droge das Gentiopikrin als Tetra-acetat durch chromatographische Methoden isolierbar war.

⁴⁹⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

H.-J. BIELIG, Heidelberg: Über Organische Vanadin-Verbindungen (gemeinsam mit E. Bayer).

Die gelbgrünen Blutzellen (Vanadozyten) von Ascidien, z. B. *Phallusia mammillata* Cuv., enthalten Vanadium in organischer Bindung (Hämovanadin). Bei der Hämolyse mit destilliertem Wasser entsteht ein rotbraunes, schwefelsaures Hämolyssat vom pH 2,4–2,6 (*Henze-Lösung*)⁵⁰. Luftsauerstoff oxydiert die saure *Henze-Lösung* langsam unter Verfärbung nach Blaugrün, im neutralen Medium rasch unter Abscheidung einer blauen Fällung⁵¹. Zufügen von starker Säure hellt die *Henze-Lösung* nach Gelb auf, wobei ein Vanadin-freier, denaturierter Eiweißkörper fällt⁵². Beim Neutralisieren mit Na-Bicarbonat entsteht ein grüner, mit Pyridin ein blauer, proteinhaltiger Niederschlag, der das gesamte Vanadium enthält^{52, 53}.

Aus Salicylaldehyd-äthylendiimin (I) erhält man mit Sulfato-vanadin(III)-säure HV(SO₄)₂ in Dimethylformamid schwarzbraune Prismen der paramagnetischen Disulfato-salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadin(III)-säure (II). Die Säure ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, in polaren Lösungsmitteln mit gelbbrauner bis rotbrauner Farbe löslich. Die wässrige Lösung reagiert sauer (pH 2–3). An Luft färbt sich die wässrige Lösung von II langsam grün unter Abscheidung von dunkelgrünem, neutralem, paramagnetischem Salicylaldehyd-äthilen-diimin-vanadin(IV)-oxyd (III), das bereits P. Pfeiffer und Mitarbeiter⁵⁴ aus I und Vanadysalzen in Methanol dargestellt hatten. Bei der katalytischen Hydrierung von III mit Palladium auf Aluminiumoxyd in Äthanol werden 0,5 Mole Wasserstoff aufgenommen. Es bildet sich der rotbraune, äußerst oxydationsempfindliche, koordinativ ungesättigte Neutralkomplex IV, der durch Schwefelsäure stabilisiert werden kann (Bildung von II). Organische Peroxyde (z. B. Benzoylperoxyd) oxydieren II direkt, III in saurer Lösung zum kationischen, diamagnetischen, in schwarzblauen Nadeln kristallisierenden Dihydroxo-salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadin(V)-hydrogensulfat (V). V löst sich in polaren Lösungsmitteln mit blau-violetter Farbe. Aus der wässrigen Lösung fällt mit Ba-carbonat BaSO₄ und es kristallisiert die violettblaue, Chloroform-lösliche Base VI, die auch direkt aus I und Vanadat erhalten wird. Bei der Reduktion von V mit Na-Dithionit in saurer Lösung erhält man III zurück.



Aus den Modellversuchen geht hervor, daß im Hämovanadin ein anionischer Sulfato-Komplex des 3-wertigen Vanadiums zu erwarten ist, der oxydativ in Komplexe des 4- und 5-wertigen Vanadiums übergehen vermag.

⁵⁰⁾ M. Henze, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 72, 494 [1911].

⁵¹⁾ M. Henze, ebenda 79, 215 [1912]; 213, 125 [1932].

⁵²⁾ L. Califano u. P. Caselli, Pubb. Staz. Zool. Napoli 21, 235 [1947]; 23, 1 [1950].

⁵³⁾ L. Califano u. H.-J. Bielig, unveröffentlicht [1951].

⁵⁴⁾ P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl u. H. Thielert, J. prakt. Chem. N. F. 149, 217 [1937].

H. KRÄSSIG, Freiburg/Br.: Über die Reaktion von Diaminen mit Formaldehyd^{55).}

H. BATZER, Freiburg/Br.: Über Polyester^{56).}

Es werden physikalische Eigenschaften verschiedener Polyester im festen Zustand und in Lösung beschrieben. Lineare, nichtsubstituierte Polyester werden mit substituierten Produkten verglichen, weiterhin gesättigte mit ungesättigten Polyestern. Für die Fasereigenschaft ist die räumliche Anordnung von besonderer Bedeutung, für die Viscosität in Lösung die chemische Konstitution.

E. PFEIL, Marburg: Über die Harzbildung aus Diazoniumsalzen.

Die beim präparativen Arbeiten sehr störende Bildung von Diazoharzen tritt bei der Verkochung sehr reiner positivierend substituierter Diazoniumsalze nicht ein. Es finden sich lediglich Phenoläther, Oxydiphenyl, Oxyazo-Verbindungen und sehr geringe Mengen eines roten Farbstoffes. Bei Verwendung von Diazoniumbisulfaten werden bis zu 15 % der neutralen Phenolschwefelsäureester gefunden.

Das beim Verkochen technischer Lösungen immer auftretende Diazoharz stammt aus den darin vorhandenen Nitrosophenolen. Diese kondensieren sich beim Erhitzen der sauren Diazonium-Lösungen mit sich selbst oder mit Phenolen zu Harzen. Nitrosophenol und andere Zwischenstufen der Harzbildung sind starke Reduktionsmittel. Auf ihre Wirksamkeit geht die Bildung der Kohlenwasserstoffe zurück, die als Nebenprodukte der Verkochung fast immer gefunden werden. Das Auftreten der Kohlenwasserstoffe kann also nicht als Beweis für einen teilweisen Zerfall der Diazoniumsalze in freie Radikale (*Waters*) angesehen werden.

Negativierend substituierte Diazoniumsalze liefern auch im reinen Zustande etwas Harz, dessen Bildung mit der Umkehrung der Diazotierungsreaktion zusammenhängt. Diese Harze enthalten arylierte Chinon-Ringe, da sie teilweise hohe Ausbeuten an substituierten Benzoesäuren liefern, wenn sie mit Permanganat abgebaut werden.

Aussprache:

Zollinger, Basel: Wir können das Ergebnis der Untersuchungen von E. Pfeil, daß die Harzbildung vom ν -Nitrosophenol ausgeht, durch Beobachtungen bei kinetischen Messungen von Diazokuppelungen mit m- und p-substituierten Diazobenzolen ergänzen. Bei m-Methyl- und m-Methoxy-diazobenzol läßt sich kinetisch eine Simultanreaktion der Diazoverbindung neben der Kupplung nachweisen, die bei den p-Derivaten nicht vorhanden ist. Dies läßt vermuten, daß bei den m-Verbindungen die Reaktion um ν -Nitrosophenol-derivat erfolgt, die bei den p-Substitutionsprodukten ausgeschlossen ist. A. Lütringhaus, Freiburg: Es wird auf Detonationen bei Umsetzungen von Diazoniumlösungen, z. B. des tetrazotierten p,p'-Diaminodiphenylsulfids mit KJ-Lösungen hingewiesen. G. Hesse, Freiburg: Gibt die Entfernung des Nitrosophenols vor dem Verkochen von Diazolösungen einen präparativen Vorteil? Vortr.: Ja, die Ausbeuten steigen um 10–15 %. Am besten setzt man eine Permanganatlösung zu, bis die Farbe eben bestehen bleibt.

H.-J. CANTOW, Mainz: Die Gestalt freier Makromoleküle in Lösung.

Aus der Wellenlängen- und Winkelabhängigkeit der Lichtzerstreuung^{57, 58)} einerseits und Viscositätsdaten⁵⁹⁾ andererseits lassen sich die Knäudimensionen von Makromolekülen in Lösung berechnen, wenn man allgemein die verwendeten Meßgrößen auf unendliche Verdünnung extrapoliert.

In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, die an fraktionierten Polymethacrylsäure-methylestern in Aceton erhalten wurden. Die Knäudurchmesser aus der Lichtzerstreuung sind nach Debye unter Zugrundelegung des Kuhnschen Modells einer statistisch gekrümmten Fadenkette berechnet. Diese zeigt eine nach außen hin abnehmende Dichteverteilung, welche durch die Gaußsche Fehlerfunktion beschrieben werden kann. Die Viscositätswerte sind 1) nach Kirkwood und Riseman für dasselbe Molekellmodell ausgewertet, 2) nach Debye und Bueche für ein Modell, in dem die Makromoleköl durch eine gleichgroße Kugel ersetzt ist, in der sich in homogener Verteilung für das Lösungsmittel undurchdringliche „Perlen“ befinden.

Es zeigt sich, daß der Knäudurchmesser d_{st} , wie er sich aus dem innermolekularen Interferenzeffekt des Streulichts ergibt, sich praktisch vollkommen mit dem aus der Viscositätszahl nach

⁵⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 488 [1952].

⁵⁶⁾ Vgl. A. diese Ztschr. 64, 488 [1952].

⁵⁷⁾ H.-J. Cantow, diese Ztschr. 64, 366 [1952].

⁵⁸⁾ G. V. Schulz, H.-J. Cantow u. G. Meyerhoff, J. polym. Sci. 9, Dezemberheft [1952], im Druck.

⁵⁹⁾ G. V. Schulz u. G. Meyerhoff, diese Ztschr. 64, 366 [1952]. G. Meyerhoff u. G. V. Schulz, Makromol. Chem. 7, 294 [1952].

Präparat	$M_{LiZ} \cdot 10^{-6}$	$d_{st} [\text{\AA}]$		
		aus dem Streulicht	Kirkwood-Riseman	Debye-Bueche
A	7,6	2950	2880	2300
B	5,7	2510	2180	1740
C	3,05	1710	1800	1432
D	1,88	1310	1320	1034
E ₁	1,49	1160	1150	910
E	1,27	1050	1070	856
L	1,12	850	970	760
F ₁	0,57	610	680	540
H	0,145	<400	301	240

Kirkwood-Riseman deckt. Auch die d_{st} -Werte nach Debye-Bueche liegen nur um etwa 20 % niedriger, obwohl diese Theorie eine homogene Dichte im Knäuel voraussetzt. Die wirklichen Molekelnäuel sind durch die gegenseitige räumliche Behinderung der Kettensegmente gegenüber der Kuhnschen Dichteverteilung etwas homogenisiert. Jedoch kann der theoretische Fehler bei Anwendung der Lichtzerstreuungsfunktion nach Debye, bzw. der Viscositätsfunktion nach Kirkwood-Riseman kaum mehr als 5 % betragen.

Die aus der Lichtzerstreuung berechneten Knäudurchmesser und Molekulargewichte zeigen gegenüber den in⁵⁷⁾ angegebenen insbes. bei Molekulargewichten über 10^6 höhere Werte. Das liegt daran, daß inzwischen der Einfluß der Rückspiegelung des Primärstrahls in der Streulichtküvette berücksichtigt wurde⁵⁸⁾. Hierdurch wächst der tatsächliche Wert der innermolekularen Interferenzauslöschung. Außerdem wurden Lichtzerstreuungsmessungen bei Konzentrationen < 1 g/l ausgeführt.

Parallelmessung der Lichtzerstreuung und der Viscosität an Polyacrylamid⁶⁰⁾ zeigen, daß der Knäudurchmesser eines wäßrig gelösten Polyacrylamids etwa dem eines in Chloroform gelösten Polymethacrylsäure-methylesters gleichen Molekulargewichts entspricht.

G. MEYERHOFF, Mainz: Über den Einfluß der Einheitlichkeit polymerer Substanzen auf die Viscositäts-Molekulargewichtsbeziehung.

Die Viscositätstheorie liefert zwischen Molekulargewicht (M) und Viscositätszahl (Z_η) die Beziehung

$$Z_\eta = K \cdot M^\alpha, \quad (1)$$

wobei mit wachsendem M der Exponent α von 1 bis 0,5 abnehmen soll. Experimentelle Untersuchungen an fraktionierten Substanzen ergeben dagegen in einer sehr großen Anzahl von Fällen, daß für alle meßbaren Polymerisationsgrade $\alpha = \text{const.}$ ist. Nun sind Gemische hoher Molekulargewichte erheblich schwieriger zu fraktionieren als niedrige. Es sollte daher geprüft werden, ob die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment dadurch erklärt werden kann, daß man gut fraktionierte und deswegen einheitliche Substanzen von niedrigem bis mittlerem Polymerisationsgrad mit schlechter fraktionierten und daher uneinheitlicheren hohen Polymerisationsgraden vergleicht. Hierzu wurden an einer Reihe von Polymethacrylsäure-methylestern mit annähernd gleicher Viscositätszahl, aber sehr verschiedener Schärfe der Fraktionierung Molekulargewichtsbestimmungen durch Messung der Sedimentationskonstante in der Ultrazentrifuge und der Diffusionskonstanten ausgeführt und gleichzeitig die Viscositätszahl gemessen. Die Ergebnisse wurden zur Klärung der durch Gleichung (1) gegebenen Beziehung diskutiert.

F. GEBERT, Karlsruhe: Zur Kinetik der Ultraschall-Depolymerisation.

Völlig entgaste Lösungen makromolekularer Stoffe zeigen bei der Einwirkung von Ultraschall keine merkbaren Veränderungen. Man kann die bei Anwesenheit von ein- oder zweiatomigen Gasen eintretenden Depolymerisationen, ebenso wie die chemischen Wirkungen des Ultraschalls, mit dem Auftreten von Kavitationen erklären.

Aus kinetischen Überlegungen folgt, daß sich bei allen Depolymerisationen in homogenen Systemen, auch bei den durch Ultraschall hervorgerufenen, die Reaktionsordnung nicht bestimmen läßt, wenn der Abbau nur bis zu Polymerisationsgraden, die größer als 100 sind, vorgenommen wird. Für monodisperse Ausgangsstoffe wird eine einfache Reaktionsgleichung abgeleitet. Mit dieser Gleichung wird die Abhängigkeit der Molekulargewichtsabnahme von der Konzentration, vom Ausgangsmolekulargewicht und von der Polymolekularität der Ausgangsstoffe diskutiert.

⁶⁰⁾ H.-J. Cantow, Z. Naturforsch. 7b, 485 [1952].

Da bei der Depolymerisation eine allmähliche Vereinheitlichung polydisperser Ausgangsstoffe eintritt, wird es möglich, unter bestimmten experimentellen Bedingungen die abgeleitete Gleichung an durch Ultraschall abgebauten Polystyrol-Lösungen allein durch Zähigkeitsmessungen zu bestätigen.

Bei der Ultraschall-Depolymerisation wird meist ein Molekulargewicht erhalten, das auch bei längerer Beschallungsdauer nicht mehr unterschritten werden kann. An Versuchen mit sehr verdünnten Apfelpektin-Lösungen konnte gezeigt werden, daß dieses „Endmolekulargewicht“ bei sonst gleicher Versuchsanordnung von der Intensität des Ultraschalls abhängt. Bei Intensitätsverhältnisse setzt der bei geringerer Intensität zum Stillstand gekommene Abbau wieder von neuem ein.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Etwaige chemische Mitwirkung von O_2 ließ sich am empfindlichsten durch Infrarotspektren erbringen, da nach Mecke OH-Banden oder H_2O sehr empfindlich nachweisbar sind. Vortr.: Wird die entgaste Lösung mit Wasserstoff oder Argon unter Ausschluß von Sauerstoff begast, so findet Depolymerisation statt. In organischen Lösungsmitteln tritt mit H_2 -Begasung stärkerer Abbau ein als mit O_2 -Begasung. Eine Mitwirkung von O_2 scheint in diesen Fällen nicht vorhanden zu sein.

D. JERCHEL, Mainz: Papierelektrophoretische Studien zur Einwirkung von Invertseifen auf Eiweißkörper (gemeinsam bearbeitet mit H. Scheuer).

Mit Invertseifen lassen sich Eiweißkörper unter bestimmten Bedingungen (pH -Wert, Art der Invertseife, Gewichtsverhältnis Invertseife zu Eiweiß) fällen. Solche, durch Zugabe von überschüssiger Invertseife wieder in Lösung gebrachte, Eiweißfällungen zeigen bei der Untersuchung durch Papierelektrophorese kationischen Charakter. Gibt man Serumalbumin (Rind) und Dodecyl-trimethyl-ammoniumbromid im Verhältnis 1:4 oder

1:10 in Boratpuffer bei pH 8,3 auf Papier, so kommt es im elektrischen Feld (Anfangsspannung 70 Volt) zur Ausbildung von zwei verschieden weit zur Kathode wandernden Zonen (Anfärbung mit Azokarmin), deren Auftreten durch die Annahme des Entstehens von Eiweiß/Invertseifen-Verbindungen erklärt werden kann. Durch Dialyse gegen Wasser lassen sich solche Komplexverbindungen spalten. Dies konnte durch das Elektropherogramm von nach bestimmten Zeitabständen entnommenen Proben festgestellt werden. Nach 28 h zeigt ein Teil des Albumins wieder eine Zone auf der anodischen Seite, entsprechend etwa derjenigen eines Gemisches von Eiweiß zu Invertseife 1:2, ein Teil davon ist ausgefallen. Nach weiteren 8 h ist die gesamte Menge an Eiweiß unlöslich geworden. Die Bildung und Wanderungsgeschwindigkeit von im elektrischen Feld beweglichen Invertseifen-/Eiweiß-Verbindungen ist sowohl abhängig von Konstitution und Kettenlänge der Invertseifen als auch von der Art des verwendeten Eiweißes.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Wenn neben Invertseifen noch anionaktive Seifen, z. B. Sulfonate in die Untersuchungen einbezogen würden, wäre wohl eine noch feinere Differenzierung der Eiweißkörper möglich. Vortr.: Anionaktive Seifen wurden auch in die orientierenden Untersuchungen mit der Papierelektrophorese einbezogen. Der Zusatz von Dodecylsulfonat zu Rinderalbumin (10:1) hatte eine Wanderungsgeschwindigkeits-Erhöhung der Eiweißbande zur Anode zur Folge, führte somit zu einer Verstärkung des anionischen Charakters dieses Eiweißkörpers.

K. F. JAHR und A. BRECHLIN, Berlin-Charlottenburg: Über kryoskopische Molekulargrößenbestimmungen an basischen Aluminiumnitrat-Lösungen mit Hilfe des Eutektikums Eis-Kaliumnitrat (vorgetragen von A. Brechlin)⁶¹⁾. [VB 414]

⁶¹⁾ Vgl. den Vortrag auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung 1952 in Braunschweig, diese Ztschr. 64, 598 [1952].

Kolloquium der Chemischen Institute der Universität Göttingen

am 16. September 1952

F. CRAMER, Heidelberg: Einschlußverbindungen im Reaktionsgeschehen.

Cyclodextrine (Schardinger-Dextreine) geben mit zahlreichen organischen Verbindungen schwerlösliche Einschlußverbindungen, die z.T. so stabil sind, daß sie aus Wasser umkristallisiert werden können. Dabei bleibt das ursprüngliche Kristallgitter der Dextreine selbst bei der Aufnahme von bis zu 30 Gew.% an Fremdstoffen erhalten. Die 3 bisher bekannten Schardinger-Dextreine ($\alpha = 6$, $\beta = 7$ und $\gamma = 8$ Glucose-Einheiten) zeigen dabei charakteristische Unterschiede. Beim Auflösen in Wasser bleibt die Beziehung zwischen den Komponenten in ausgeprägtem Maße bestehen. Die Cyclodextrine verschlucken sozusagen in Lösung die Fremdmoleküle (z. B. J_2).

In der äußerlich homogenen wäßrigen Lösung wird das Innere der Cyclodextrine als „mikro-heterogene Phase“ im Sinne des Gibbschen Phasengesetzes angesehen, wodurch charakteristische Veränderungen der Lösung eintreten (z. B. die Hemmung der Spaltung von Indican durch Emulsin).

Für die verschiedenenartigen Reaktionsweisen bei Gegenwart der Cyclodextrine wird die innere Struktur der Hohlräume verantwortlich gemacht. Neutrale Farbstoff-Lösungen verhalten sich wie alkalische Lösungen, d. h. es tritt im Spektrum eine Verschiebung nach längeren Wellen (Salzbildung, aci- oder Enol-Form) im Sinne einer Elektronenauflockerung ein. So wird z. B. eine neutrale Lösung von Kongorot und γ -Dextrin bei Zusatz von Mineralsäuren nicht mehr blau. Am Beispiel der Oxydation von Furoin zu Furil und von Dioxindol zu Isatin wird die Möglichkeit gezeigt, Reaktionen, die sonst nur im alkalischen Medium ablaufen, auch im neutralen Medium schon zu erwirken. Die Enolisierung von Furoin (als der reaktionsbeschleunigende Schritt) tritt bereits bei pH 9,5 ein und konnte zudem auch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Möglichkeit einer „neutralen Alkalikatalyse“ (physiologische Bedingungen!) weist auf einen Ferment-artigen Charakter dieser Katalyse hin. Vortr. bezeichnet daher die Cyclodextrine als Apo-Ferment-Modelle und leitet die Berechtigung hierzu aus folgenden Parallelen zu den natürlichen Fermenten ab:

- 1) Die Wirkung der Fermente beruht auf dem Vorhandensein einer mikro-heterogenen Phase.
- 2) Bei Oxydationen liegt eine Aktivierung entweder des Sauerstoffs oder des Substrats vor. Die Cyclodextrine repräsentieren speziell den Fall einer Substrataktivierung.

3) Für Fermente ist ebenso wie für Cyclodextrine eine ausgesprochene Substratspezifität kennzeichnend.

- 4) Fermente können zu optisch aktiven Verbindungen führen, in welchem Zusammenhang die Fähigkeit der Cyclodextrine, optische Antipoden selektiv einzuschließen, erwähnt wird.
- 5) Fermente können sonst nur im alkalischen Gebiet ablaufende Reaktionen unter physiologischen Bedingungen ablaufen lassen.
- 6) Bei gewissen Fermentreaktionen treten kurzfristige Farbverschiebungen auf, deren Entstehung auch durch Einschlußverbindungen denkbar erscheint.
- 7) Ebenso wie eine Fermentmoleköl kann eine Cyclodextrin-Moleköl eine ganze Reihe von Gastmolekülen zum Umsatz bringen.

Aussprache:

H. Brechlin, Göttingen: Können bei den in wäßrigen Lösungen monomolekular vorliegenden Addukten nicht einfach die Oberflächeneigenschaften der symmetrisch gebauten Moleköl für die Veränderung der Reaktionsweise verantwortlich gemacht werden? Vortr.: Die Tatsache, daß ähnlich gebaute, aber nicht cyclische Saccharide diesen Effekt nicht bewirken, ist ein gewichtiges Argument für die Formulierung dieser Addukte als Einschlußverbindungen. (Literatur vgl. diese Ztschr. 64, 437 [1952]). K. [VB 415]

GDCh-Ortsverband Mainz

am 3. Juli 1952

H. HELLER, Bristol (England): Antidiuretische Substanzen in Körperflüssigkeiten und das Schicksal des antidiuretischen Hormons der Hypophyse.

Vorversuche zeigten, daß die Konzentration antidiuretischer Wirkstoffe in den Körperflüssigkeiten gesunder Menschen und Tiere so gering ist, daß neue Methoden zu ihrer Bestimmung ausgearbeitet werden mußten. Solche Methoden, in denen das Versuchsmaterial intravenös Mäusen, Ratten oder Kaninchen zugeführt wird, wurden geschildert. Mit Hilfe dieser Methoden konnte gezeigt werden, daß der Gebrauch bestimmter Anästhetica die antidiuretische Wirksamkeit des Blutes bedeutend steigert. Der Umstand, daß sowohl in Narkose als im wachen Zustand venöses Blut aus dem Abflußgebiet der Hypophyse einen viel stärkeren diuresehemmenden Effekt hatte als Blutproben, die von „peripheren“ Venen stammten, legte nahe, die beobachteten antidiuretischen Wirkungen dem antidiuretischen Hypophysenhinterlappen-Hormon zuzuschreiben. Während aber in gewissen Tiergattungen wie z. B. der Ratte oder dem Schaf die Hypophysenhinterlappenwirkstoffe hauptsächlich durch die Vv. jugulares