

Wir fügten einer Suspension der in vollem Wachstum befindlichen Hefe Acetat, das im Carboxyl mit ^{14}C markiert war⁶⁾ (1 m Curie/750 mg) zu und entnahmen in zunächst kurzen Zeitabständen Proben, in denen die Lebenstätigkeit der Zellen durch plötzliches Abkühlen unterbrochen wurde. Die Trennung der Inhaltsstoffe der Zellen in eine Aminosäure-, bzw. Peptid-Fraktion einerseits und eine Protein-Fraktion andererseits und Messung der Aktivitätsverteilung zu den verschiedenen Versuchszeiten ergab, daß der Einbau von radioaktivem Kohlenstoff in die Protein-Anteile erst nach einiger Zeit steil ansteigt, während Aminosäuren und Peptide die Aktivität schon nach kürzester Zeit aufnehmen. Bild 1, einer Zeitrasteraufnahme der Aufbauvorgänge vergleichbar⁷⁾, zeigt Radioautogramme nach Papierelektropherogrammen (40 Volt/cm²) der den verschiedenen Versuchszeiten entsprechenden Proben. Man erkennt, daß schon nach 10 sec Glutaminsäure und saure Peptide entstehen, die nach und nach deutlicher und immer mannigfaltiger hervortreten. Erst später tritt ^{14}C in die neutralen, noch später in die basischen Fraktionen ein; doch bleibt die Betonung und Differenziertheit der „sauren Seite“ des Synthesewegs auch in den späteren Stadien auffallend⁸⁾.

⁶⁾ Dargestellt aus $^{14}\text{CO}_2$ nach Grignard. Siehe L. B. Spector, Atomic Energy Commission MDDC 532; zitiert nach „Isotopic Carbon“, J. Wiley & Sons Incorp. New York.

⁷⁾ B. Kickhöfen u. O. Westphal, Z. Naturforsch. 7b, 655 [1952].

Die mit 1–7 bezeichneten, willkürlich ausgewählten sauren Komponenten des Papierelektropherogramms wurden nach Elution der Papierchromatographie unterworfen, wobei zur Gewinnung der notwendigen Mengen die Ausbeuten aus zahlreichen Papierbogen vereinigt wurden. Wir erhielten 40 verschiedene Peptide, deren Aminosäure-Zusammensetzung wir feststellten. Alle bekannten Aminosäuren sind in ihnen vertreten; ihrem sauren Charakter entsprechend überwiegt der Anteil der Amino-dicarbonensäuren, bes. der Glutaminsäure.

Es ist kennzeichnend, daß der starke Aktivitätsanstieg in den Protein-Anteilen erst etwa zu dem Zeitpunkt beginnt, zu dem die basischen Aminosäuren und Peptide im Radioautogramm sichtbar werden. Das spricht dafür, daß es sich wenigstens bei den früher entstandenen sauren Peptiden um Zwischenstufen des Aufbaues, nicht der Hydrolyse von Proteinen handelt. Über die Art ihrer Entstehung⁹⁾ und ihr weiteres Schicksal versuchen wir Aufschluß zu gewinnen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bewilligung von Forschungsmitteln, der Fa. Zellstoff-Waldhof für Proben von *Torula*-Hefe.

Eingeg. am 5. Mai 1953 [Z 64]

⁸⁾ Eine große Anzahl weiterer (saurer wie auch basischer) Komponenten wird erst nach Anreicherung sichtbar.

⁹⁾ Vgl. z.B. Transpeptidierungsreaktionen mit Glutathion, C. S. Hanes, F. J. R. Hird u. A. Isherwood, Nature [London] 166, 288 [1950].

Versamlungsberichte

Chemikertreffen Innsbruck

Auf Grund von Anregungen des Vereins Österreichischer Chemiker, der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft fand vom 30. März bis 1. April 1953 ein Chemikertreffen in Innsbruck statt. An der Tagung nahmen insgesamt 500 Chemiker teil, davon 150 aus Deutschland, 40 aus der Schweiz, 300 aus Österreich, die übrigen aus anderen Ländern. Von den 100 studentischen Teilnehmern waren 10 aus Deutschland.

am 30. März 1953

G. SCHWARZENBACH, Zürich: Messende Komplexchemie¹⁾.

H. BROCKMANN, Göttingen: Untersuchungen über antibiotisch wirksame Verbindungen aus Actinomyceten¹⁾.

Mehr als 2000 Actinomyceten-Stämme wurden aus Erdproben verschiedener Länder isoliert und auf ihre Fähigkeit zur Bildung antibiotisch wirksamer Stoffe untersucht. Dabei sind folgende neue Antibiotica gewonnen worden: Verschiedene Actinomycine, Pikromycin, Rhodomycin A, Rhodomycin B, Iso-rhodomycin A, Resistomycin, Valinomycin, Geomycin, Collinomycin und Rubromycin. Vortr. berichtet eingehender über die Untersuchung der Actinomycine, der Rhodomycine und des Pikromycins.

Durch fraktionierte Gegenstromverteilung in einer vollautomatischen 200-stufigen Apparatur²⁾ gelang es zum ersten Mal, reine Actinomycine darzustellen und zu zeigen, daß es mindestens vier verschiedene Actinomycine gibt. Die Actinomycine repräsentieren einen neuartigen Naturstofftyp, für den vom Vortr. der Name „Chromopeptide“ vorgeschlagen wurde. Die in den verschiedenen Actinomycinen als Bausteine vorkommenden Aminosäuren wurden quantitativ bestimmt. Die Zahl der Aminosäure-Reste schwankt bei den einzelnen Actinomycinen zwischen acht und zehn. Der chromophore Teil scheint bei allen Actinomycinen der gleiche zu sein.

Von 111 Actinomyceten-Stämmen, die gelbe Farbstoffe produzieren, waren 16 Actinomycin-Bildner. Die Untersuchung der von diesen 16 Stämmen produzierten Actinomycine hat gezeigt, daß es außer Stämmen, die ein Gemisch mehrerer Actinomycine bilden, auch solche gibt, die nur ein Actinomycin aufbauen. Die Untersuchung der Actinomycin bildenden Stämme wurde dadurch erleichtert, daß es gelang, ein papierchromatographisches Trennungsverfahren für Actinomycine auszuarbeiten. Die Actinomycine verdienen Interesse, weil sie im Tierversuch Wirksamkeit gegen Tumoren zeigen und in der Klinik mit Erfolg gegen Lymphogranulomatose verwendet werden konnten.

Das stark bitter schmeckende Antibioticum Pikromycin $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_7\text{N}$ hat sich klinisch bei der Behandlung von Mischinfektionen der Haut bewährt. Es läßt sich durch milde Säurehydrolyse zum kristallisierten Kromycin und Pikrocin abbauen. Im

Pikrocin liegt ein neuartiger Dimethylaminozucker vor. Kromycin enthält zwei Doppelbindungen, eine Lacton-Gruppe, eine Carbonyl-Gruppe, eine Oxy-Gruppe und fünf C-Methyl-Gruppen.

Die Rhodomycine sind rote, wasserlösliche Antibiotica, die sich durch starke *in vitro*-Wirksamkeit gegen Diphtherie-Erreger auszeichnen. Kristallisiert erhalten wurden bisher Rhodomycin A, Rhodomycin B und Iso-rhodomycin A. Der chromophore Teil von Rhodomycin A und B, das Rhodomycinon, ist ein Oxy-anthrachinon, das bei der Zinkstaubdestillation (infolge einer Seitenkette) ein Naphthacen-Derivat bildet. Im Rhodomycin A ist das Rhodomycinon mit zwei, im Rhodomycin B mit einem Mol eines Dimethyl-aminozuckers verbunden, der für die Wasserlöslichkeit und die basischen Eigenschaften der beiden Antibiotica verantwortlich ist. Der chromophore Teil des Iso-rhodomycins A, das Iso-rhodomycinon, unterscheidet sich vom Rhodomycinon durch den Mehrgehalt einer α -ständigen Oxy-Gruppe. Die präparative Abtrennung des Iso-rhodomycins A vom Rhodomycin A, die durch fraktionierte Gegenstromverteilung nicht befriedigend gelang, konnte im Papierpack-Chromatogramm nach einem Verfahren erreicht werden, das an Hand von Lichtbildern näher erläutert wurde.

Im Rahmen der geschilderten Arbeiten wurden auch die bisher kaum untersuchten Farbstoffe der Actinomyceten studiert. Aus *Streptomyces coelicolor* wurde das antibiotisch schwach wirksame rote Actinorhodin isoliert, in dem offenbar ein Derivat des Dinaphthazarins vorliegt. Aus der Kulturlösung von *Streptomyces limosus* ließ sich das gelbe, kristallisierte Limocrocin isolieren, das Stickstoff enthält und stark ungesättigt ist.

W. NOWACKI, Bern: Die Kristall- und Molekülstruktur von Xanthazol-monohydrat²⁾.

K. TORKAR, Graz: Eigenschaftsrelationen bei heterogenen Gemischen.

Wenn man eine Eigenschaft eines heterogenen Gemisches aus den entspr. Eigenschaften der einzelnen Komponenten errechnen will, muß man sich der Mischkörpertheorie bedienen. Die meisten der bisherigen Betrachtungen nehmen auf die Struktur des Mischkörpers keine Rücksicht und erhalten dadurch Formeln, die nur dann die Verhältnisse richtig wiedergeben, wenn sich die Eigenschaften der einzelnen Komponenten nicht sehr unterscheiden. Da die Komponenten eines Mischsystems aber nicht nur fest zu sein brauchen, sondern auch flüssig oder gasförmig sein können, werden damit auch poröse Systeme erfaßt. In diesen Fällen ist der Einfluß der Struktur bereits wesentlich. Bei solchen Gemischen versagen die bisherigen Mischkörperformeln. Es wurde daher auf der Grundlage der Arbeit von W. Doebke eine neue Beziehung eingeführt, in der als Parameter ein „Strukturfaktor“ aufsteht, dessen Zahlenwert in einfach gelagerten Fällen bestimmt werden kann.

¹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

²⁾ F. A. v. Metzsch, Chem.-Ing.-Technik 25, 66 [1953].

³⁾ Vgl. Experientia 7, 454 [1951], Chimia 6, 248 [1952] u. Z. Elektrochemie 56, 788 [1952].

Der wesentliche Fortschritt dieser auf die Struktur Bedacht nehmenden Betrachtungsweise liegt nun darin, daß man mit Hilfe des Strukturfaktors und der von G. F. Hüttig aufgestellten Theorie der bezogenen Eigenschaften in der Lage ist, verschiedene Eigenschaften eines gegebenen Gemisches und die Eigenschaften verschiedener Gemische miteinander vergleichen zu können. So konnte z. B. bei Sinterkörpern aus Carbonyleisen-Pulver gezeigt werden, daß bei Kenntnis einer sog. Leitfähigkeitseigenschaft andere Eigenschaften, die auch den Grundgesetzen der stationären Strömung gehorchen, dadurch festgelegt sind. Zu diesen Eigenschaften gehören z. B. die elektrische und magnetische Leitfähigkeit (Permeabilität), die Wärmeleitfähigkeit, die Dielektrizitätskonstante, der Elastizitätsmodul, die Gasdurchlässigkeit, die Diffusionskonstante, die Zerreißfestigkeit usw.

A. J. A. van der WYK, Genf: *Grundlagen einer verallgemeinerten Reaktionskinetik*.

Die heutigen Vorstellungen beruhen vor allem auf dem Arrhenius'schen Begriff der Aktivierungswärme, abgeleitet aus der empirischen Feststellung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine Exponentialfunktion von $1/T$ ist. Der Einfluß von Katalysatoren wird dann als eine Herabsetzung der Aktivierungswärme gedeutet. Es wird gezeigt, daß diese Auffassungen nicht willkürlich sind.

Bei weitaus den meisten Reaktionen zwischen einfachen normalen Molekeln oder Atomen sind katalytische Einflüsse maßgebend. Der Katalysator kann als Energiewandler angesehen und die Reaktionskinetik als ein Energietransport-Problem aufgefaßt werden. Aus dieser Auffassung ergeben sich Erklärungsmöglichkeiten für eine Reihe von Erscheinungen, die von der klassischen Theorie nicht erfaßt werden. Letztere kann als Spezialfall der allgemeineren Theorie gedeutet werden.

R. H. GILLETTE, Brüssel: *Neue Analysenmethoden mit Hilfe der Massenspektrometrie*.

Massenspektrometrische Methoden zur Analyse von Kohlenwasserstoffen sind bekannt, sind jedoch bei anderen organischen Verbindungen nur schwer möglich. Es wurden einige, die allgemeine analytische Technik betreffende, apparative Verbesserungen mit vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten gezeigt. Speziell wurden diskutiert: die Identifizierung eines kompliziert gebauten Alkohols aus verschiedenen Reaktionsprodukten, Molekulargewichtsbestimmungen mittels Massenspektrometrie, die Verwendung der Isotopenverhältnisse zur Bestimmung von Reaktionsprodukten. Die massenspektrometrischen Ergebnisse wurden, soweit erforderlich, mit solchen der Ultrarotspektroskopie oder anderer Methoden verglichen.

F. HECHT, Wien: *Der Uran- und Radium-Gehalt von Bohrkernen der schwedischen Tiefsee-Expedition 1947/48*.

Piggot und Urry fanden in Tiefseesedimenten (Globigerinenschlamm und Rotem Ton) mit zunehmender Länge der Bohrkern eine Abnahme des Ra-Gehaltes entsprechend dem radioaktiven Gleichgewicht mit dem Ionium bis zu einem Minimum, das dem Aussterben des Ioniums und dem radioaktiven Gleichgewicht mit dem Urangelalt der Sedimente zugeordnet werden muß. Daraus ergäbe sich eine Altersbestimmungsmöglichkeit der verschiedenen Bohrkernschichten, bzw. — vorausgesetzt, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit und die Io-Ausfällung in derselben Proportion zueinander verblieben sind — eine Abschätzungsmöglichkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit. Die schwedische „Albatross“-Expedition unter Leitung von H. Pettersson brachte von ihrer Weltumseglung 200 Bohrkern von insgesamt ca. 1600 m Gesamtlänge mit. Ra-Bestimmungen von Bernert und Kröll in Göteborg und Wien bestätigten jedoch nicht die glatten Kurven der amerikanischen Forscher. In 32–36 cm Tiefe zeigte sich bei den pazifischen Proben meist ein 2. Maximum des Ra-Gehaltes, der sich nur bis 20–25 cm Tiefe als „Ionium-supported“ erwies. Man kann an Schwankungen der Sedimentationsgeschwindigkeit, verursacht vielleicht durch klimatische Wechsel und Änderung der zur Sedimentationsgeschwindigkeit beitragenden Planktongemeinschaften nach der letzten Eiszeit, an vulkanische Ablagerungen, Austauschreaktionen u. a. denken. Die von Kröll und Hecht bzw. Hahofler angewandte Methode der Uran-Bestimmung (Ausätherung, papierchromatographische Trennung, Fluoreszenzmessung der NaF-Perle) führte stets zu Werten von 1 bis $4 \cdot 10^{-6}$ g U/g Sediment. Bei einem 14 m langen Bohrkern aus dem Pazifik wurden in den tiefen Schichten überall 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ g U/g gefunden, was genau den von vielen anderen Forschern in solchen Tiefen allgemein ermittelten Ra-Gleichgewichtswerten mit Uran („uranium-supported“) entspricht. Die Sedimentationsgeschwindigkeit dürfte zwischen 1 und 10 mm im Jahrtausend schwanken.

R. BOCK, Hannover: *Über die elektrolytische Abscheidung verschiedener Elemente an Quecksilberkathoden*.

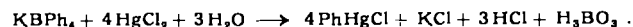
Zahlreiche Elemente werden aus schwefelsaurer Lösung unter vergleichbaren Bedingungen an Hg-Kathoden elektrolytisch abgeschieden. In allen Fällen verläuft die Abscheidung am schnellsten und vollständigsten, wenn die Säurekonzentration gering (ca. 0,1 n) ist. Verschiedene Elemente lassen sich jedoch auch aus 6 n H_2SO_4 noch quantitativ abscheiden, andere nur aus schwächer sauren Lösungen, und wieder andere bleiben unter allen untersuchten Bedingungen teilweise im Elektrolyten gelöst.

Auf die Grenzen der Methode bei der Anwendung zu analytischen Trennungen wird hingewiesen, ferner auf gegenseitige Beeinflussung bei der gleichzeitigen Abscheidung mehrerer Elemente und auf zusätzliche Trennungsmöglichkeiten bei der Elektrolyse flußaurer Lösungen.

H. FLASCHKA, A. AMIN und A. HOLASEK, Graz: *Die mikrotitrimetrische Bestimmung des Kaliums nach Fällung als Kaliumtetraphenylborat*.

Kaliumtetraphenylborat geht beim Verglühen rasch und quantitativ in Kaliummetaborat über, das acidimetrisch titriert werden kann. Vorteilhaft wird die Kalium-Fällung zugleich mit der Abscheidung einer zugesetzten Menge Ammonium-Ions bewerkstelligt. Der dann anfallende Niederschlag ist sehr leicht filtrierbar und das Kalium gegen Waschverluste geschützt. Das Ammoniumtetraphenylborat ist beim Verglühen vollkommen flüchtig.

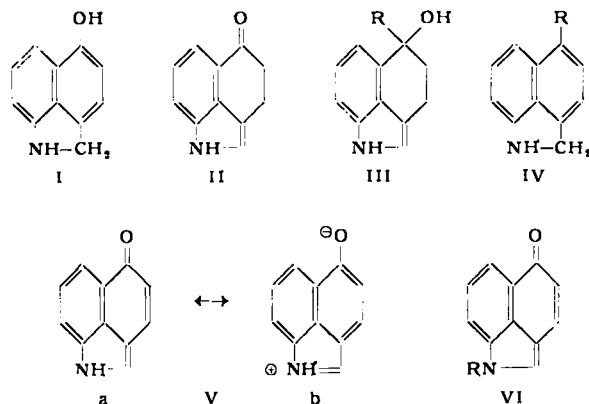
Eine weitere Möglichkeit bietet die von Wittig und Raff gegebene Zersetzungsgleichung mit Quecksilberchlorid:



Hiernach entstehen je Grammatom Kalium drei Mole Salzsäure. Man fällt das Kalium aus schwach essigsaurer Lösung, löst den gewaschenen Niederschlag in etwas Aceton und versetzt mit überschüssigem Sublimat sowie einer gemessenen Menge 0,01 n Natronlauge. Nach kurzem Aufkochen wird der Sublimat-Überschuß mit Kaliumjodid maskiert und der Überschuß der Lauge mit Salzsäure zurückgemessen. Während das erste Verfahren mit einem Maximalfehler von $\pm 6\%$ behaftet ist, liefert das zweite wegen des günstigeren Faktors Resultate auf $\pm 2-3\%$.

C. A. GROB und B. HOFER, Basel: *Über das Ringsystem des Benz(cd)indols*.

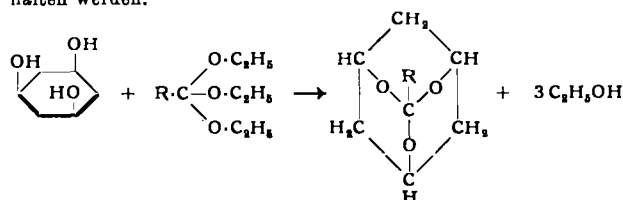
5-Oxy-benz(cd)indolin (I) kann in Gegenwart eines Palladium-Katalysators, an welchem Wasserstoff adsorbiert ist, in das Keton II umgelagert werden. Die Additionsfähigkeit der Keto-Gruppe dieses Ketons ist beeinträchtigt, was im Einklang mit dessen vinyloger Säureamid-Struktur steht. Es konnten nur Grignard-Verbindungen, beispielsweise Äthyl-magnesiumbromid und weniger gut Acetylen-magnesiumbromid zu III ($R=C_2H_5$ resp. $C\equiv CH$) angelagert werden. Bei der Wasserabspaltung lagerten sich die Indol-Derivate III in die stabileren Naphthalin-Derivate IV um.



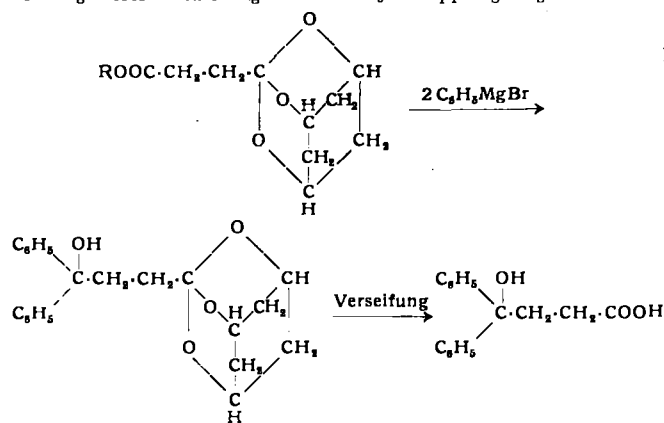
In Gegenwart eines Wasserstoff-freien Palladium-Katalysators herrscht Dehydrierung von I zu 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (V) vor. Auf Grund ihrer Eigenschaften und Reaktionen muß diese Verbindung als Resonanzhybrid gemäß Va–Vb formuliert werden. Sie läßt sich sowohl acetylieren wie methylieren, wobei die N-Substitutionsprodukte VI ($R = Ac$ resp. CH_3) entstehen. Obige Formulierungen werden durch die Ultraviolett- und Infrarot-Spektren gestützt.

H. STETTER (mit M. Dohr u. K. H. Steinacker), Bonn: Darstellung von neuen O-haltigen Ringsystemen mit Urotropin-Struktur.

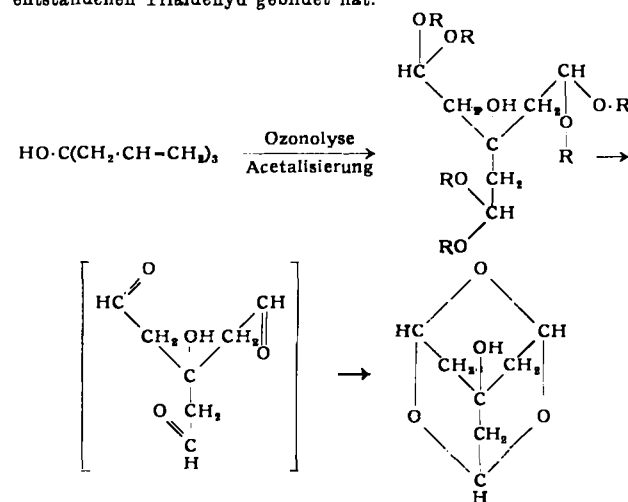
Das Ringsystem des 2,4,10-Trioxa-adamantans konnte durch Umesterung aus cis-Phloroglucit mit Orthocarbonsäure-estern erhalten werden.



Diese cyclischen Orthoester stellen gut kristallisierte Verbindungen von hoher Flüchtigkeit dar, die im Vergleich zu den ring-offenen Orthoestern eine erhöhte Stabilität bei der sauren Verseifung zeigen. Gegenüber magnesiumorganischen und lithiumorganischen Verbindungen sind sie überraschenderweise völlig stabil. Damit ist eine Möglichkeit gegeben, Carboxyl-Gruppen gegen den Einfluß metallorganischer Verbindungen zu schützen. Am Beispiel der Darstellung von 3-Oxy-3,3'-diphenyl-buttersäure aus Ortho-bernsteinsäure-tetraäthylester wird die präparative Bedeutung dieser Maskierung von Carboxyl-Gruppen gezeigt.



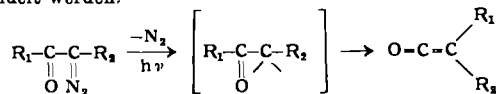
Ausgehend von Triallyl-carbinol wurde durch Ozonolyse in Alkohol und Acetalisierung das Hexaacetal des Oxymethan-triacetaldehyds erhalten. Durch vorsichtige Hydrolyse mit Essigsäure konnte aus dem Hexaacetal eine kristallisierte, leicht flüchtige Verbindung erhalten werden, deren Analysenwerte mit den für Oxymethan-triacetaldehyd berechneten übereinstimmen. Da diese Verbindung aber keine Aldehyd-Reaktionen zeigt und gegenüber Säuren, Laugen und Grignard-Verbindungen stabil ist, kann es sich nur um 7-Oxy-2,4,9-trioxa-adamantan handeln, das sich durch „intramolekulare Paraldehyd-Bildung“ aus dem primär entstandenen Trialdehyd gebildet hat.



In der gleichen Weise wurde durch Ozonolyse des Trimethylcarbinols 7-Oxy-1,3,5-trimethyl-2,4,9-trioxa-adamantan erhalten. Die Hydroxyl-Gruppe in dieser Verbindung wurde mit PCl_5 gegen Chlor ausgetauscht. Aus der Chlor-Verbindung, bei welcher sich das Chlor an einem Brückenkopfatom befindet, ließ sich mit Alkali kein Chlorwasserstoff abgespalten in Übereinstimmung mit der *Bredtschen Regel*.

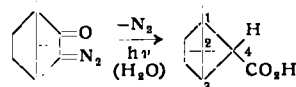
L. HORNER und E. SPIETSCHKA, Frankfurt/M.: Ringverengungen als Ergebnis der Umlagerung von Diazoketonen und Chinondiaziden im UV-Licht.

Wie bereits mitgeteilt wurde, spalten Diazoketone⁴⁾ und Chinondiazide^{4,5)} im UV-Licht Stickstoff ab und lagern sich in Ketene um, die je nach dem Reaktionsmedium stabil sind, polymerisieren oder in das dem Milieu entsprechende Derivat umgewandelt werden.

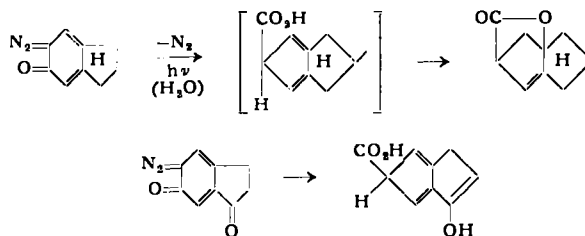


Aus bis-Diazocarbonyl-Verbindungen erhält man zweiwertige 1- und ω -ständige Ketene, welche mit Diolen Polyester und mit Diaminen Polyamide liefern.

Ausgehend von Campher-chinondiazid erhält man im UV-Licht unter Umlagerung ein Derivat des bislang noch unbekannten Bicyclohexans 1,1,2. (1,2,2-Trimethyl 1,3-äthylen-cyclobutan-4-carbonsäure).



Entsprechend lassen sich geeignete Indan- bzw. Indanon-Derivate in mehr oder weniger ungesättigte Abkömmlinge des Bicyclo-octans umformen.



Darstellung und Eigenschaften dieser Stoffe werden mitgeteilt.

ULRICH SCHMIDT, Freiburg/Br.: Neuere Kondensationsreaktionen der Trithione.

Eine Übersicht über die Kondensationsreaktionen der Trithioniumsalze mit Stickstoff-Verbindungen wurde unlängst gegeben^{1a)}. Von einigen Stickstoff-haltigen Kondensationsprodukten aus gelang durch Kondensation mit Acetanhydrid der Übergang zu Monomethin-cyaninfarbstoffen.

Analoge Kondensationsreaktionen unter Erhaltung des Dithiacyclopenten-Kerns gibt das Sulfoniumsalz des bekannten Dithiahydrinden-thions mit Malonsäure und cyclischen Methylen-Verbindungen. Dagegen wird bei der Kondensation mit Acetondicarbonsäure in anomaler Reaktion der Thionaphthen-Kern gebildet. Das entstehende Bis-(thionaphtho-thiopyron) zeigt typische Pyron-Reaktionen. So läßt es sich O-methylieren, mit metallorganischen Verbindungen zu einem Carbinol umsetzen, welches beim Ansäuern das Pyryliumsalz bildet. Mit Phosphor-pentasulfid entsteht das Thiopyron-thion, dessen Sulfoniumsalz mit Phenylhydrazin und Methylen-Verbindungen leicht kondensiert. Die Konstitution der Mero-cyanine des Benzotrithions läßt sich durch Synthese der isomeren, völlig farblosen Keto-Spirane wahrscheinlich machen. Die Reaktion des α -Ringschwefels im Sulfoniumsalz des Dithiahydrinden-thions beweist die starke Polarisierung der S-S-Bindung. Ähnlich verhält sich das Di-Selena-hydrindion. Bei der Umsetzung mit Phosphor-pentasulfid in Schwefelkohlenstoff zum Selena-thia-hydrindenthion wird schon bei 45° das α -Ringselenatom vollständig durch Schwefel ersetzt.

K. FREUDENBERG, Heidelberg: Die Konfiguration des Methyläthylpropylmethans bezogen auf die Glucose.

Durch Arbeiten von H. O. L. Fischer ist die Konfiguration der Shikimisäure aufgeklärt worden. Damit ist auch die Konfiguration der drei sek. Carbinole der Dihydro-shikimisäure bekannt, die eine Hexahydrogallussäure ist. Sie bildet ein Lacton, in dem die Carboxyl-Gruppe mit dem p-ständigen Hydroxyl verestert ist. Daraus ergibt sich die Konfiguration des tert. Kohlenstoffs, der die Carboxyl-Gruppe trägt. Durch Abbaureaktionen wurde aus

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 573, 17 [1951]; Chem. Ber. 85, 225 [1952].

^{5a)} O. Süss, Liebigs Ann. Chem. 556, 65, 85 [1944].

^{5b)} A. Lüttringhaus u. U. Schmidt, Chemiker-Z. 77, 135 [1953] u. diese Ztschr. 64, 565 [1952].

der Dihydroshikimisäure β -Carboxy-adipinsäure herausgearbeitet, die Rechtsdrehung und nur noch ein Asymmetriezentrum, nämlich den tert. Kohlenstoff besitzt, dessen Konfiguration durch die Herkunft der Tricarbonsäure auf die Glucose bezogen ist. Durch Spaltung synthetischer β -Carboxy-adipinsäure mit Ephedrin konnte dieselbe rechtsdrehende Form gewonnen werden. Reduktion ihres Triesters mit Lithiumaluminiumhydrid führte zum Triol, das über das Tribromid in den rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, das β -Methylhexan oder Methyläthyl-propyl-

methan der Konfiguration $\text{HC}-\text{CH}_3$ I verwandelt wurde. Damit

ist auf chemischem Wege die Konfiguration dieses einfachsten optisch aktiven Kohlenwasserstoffs auf die Glucose bezogen worden. Derselbe rechtsdrehende Kohlenwasserstoff ist von *Markwald* aus dem aktiven Amylalkohol synthetisiert worden. Hierdurch ist auch die Konfiguration dieses Amylalkohols und damit des Isoserins erschlossen. Mit dem nunmehr durch chemische Übergänge in seiner Konfiguration festgelegten optisch aktiven Amylalkohol, dessen linksdrehende Form die Konfiguration

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}$ hat, ist durch chemische Übergänge das Citronellal

verbunden sowie viele andere Terpene und Terpen-Derivate, unter denen sich auch der Campher befindet. Mit Hilfe von Schmelzpunktdiagrammen hat A. *Fredga* die konfigurative Beziehung zwischen Oxyssäuren und ihren entspr. Methyl-Verbindungen, z. B. zwischen Äpfelsäure und Methyl-bernsteinsäure untersucht. Die Zuverlässigkeit dieses auf physikalische Tatsachen gestützten Verfahrens von *Fredga* ist durch unsere Versuche chemisch bestätigt worden.

HANS SCHMID, Zürich: Zur Kenntnis der *p*-Claisen-Umlagerung.

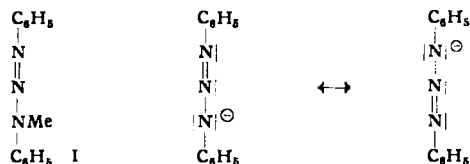
Experimente mit radioaktiv indizierten Allyläthern haben ergeben, daß die normale thermische *o*-Claisen-Umlagerung streng intramolekular und unter vollständiger Inversion des Allyl-Restes verläuft⁸⁾. Ein Mechanismus, wie er auch durch kinetische Messungen gestützt wird⁹⁾, der einen quasi-cyclischen 6-gliedrigen Zwischenzustand einschließt, wird diesen Tatsachen bekanntlich am besten gerecht.

Ähnliche Versuche mit dem aus γ -Chlorpropanol-1-¹⁴C gewonnenen ¹⁴C-Allyl-2,6-dimethylphenyläther mit 97,4 % der Radioaktivität im γ -C-Atom des Allyl-Restes führten zum Schluß, daß auch die thermische *p*-Claisen-Umlagerung streng intramolekular, aber ohne jede Inversion des Allyl-Restes vor sich geht⁸⁾. Kreuzversuche mit inaktivem, sich mit vergleichbarer Geschwindigkeit umlagerndem, 2-Allyloxy-3-methyl-benzoesäure-methylester führten nämlich zu einem praktisch inaktiven 2-Oxy-3-methyl-5-allyl-benzoesäure-methylester, während andererseits das 2,6-Dimethyl-4-allylphenol 97,9 % der Radioaktivität im γ -C-Atom der Allyl-Seitenkette enthielt. Bei der photolytischen Umlagerung (25 °C) von ¹⁴C-Allyl-2,6-dimethylphenyläther hingegen bildete sich über das mesomere ¹⁴C-Allyl-Radikal ein *p*-C-Allylphenol, in dem die Radioaktivität zu ungefähr gleichen Teilen auf das α - und γ -C-Atom verteilt ist. Für die thermische *p*-Claisen-Umlagerung kommen daher; zum mindesten in der Reihe der im Allyl-Rest unsubstituierten Allyläther, radikalische (*Mumm*⁹⁾, ionische oder π -Komplex-Mechanismen (*Dewar*¹⁰⁾) nicht in Frage. Den Tatsachen am besten entspricht der von *Hurd* und *Pollack*¹¹⁾ postulierte doppelte, quasi-cyclische Mechanismus, wonach der Allyl-Rest zuerst unter Inversion an die ortho-Stellung und von dort unter nochmaliger Inversion an das *p*-C-Atom wandert. Kinetische Messungen¹²⁾ deuten auch darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ortho- und para-Umlagerung derselbe ist.

F. KLAGES, München: Untersuchungen in der Triazen-Reihe, ein Beitrag zur Reaktivität der *N=N*-Doppelbindung.

Bei Versuchen, organische Triazen-Derivate durch Anlagerungsreaktionen in Triazan-Abkömmlinge überzuführen, wurde festgestellt, daß Diazoaminobenzol im Gegensatz zu den Angaben von *Gilman*¹³⁾ mit metallorganischen Verbindungen bis 100 °C nur im Sinne der *Zerewitinoff*-Reaktion die Metall-Derivate (I) liefert,

deren Stabilität auf eine Mesomerie ihres Anions zwischen den energiegleichen Grenzstrukturen II und III zurückzuführen ist:



Dieser Stabilisierungseffekt kann direkt mit der analogen Stabilisierung der Stickstoff-Ketten in den Tri- und Tetrazolen durch die Aromatisierung verglichen werden.

Auch im 1-Phenyl-3,3-dimethyl-triazen ist die *N=N*-Doppelbindung noch wesentlich stabiler als im Azobenzol, so daß sie mit Grignard-Verbindungen erst in siedendem Tetrahydrofuran in Reaktion tritt. Doch konnten unter diesen verschärften Bedingungen nur noch Zerfallsprodukte der zu erwartenden Triazan-Derivate isoliert werden.

Phenyllithium schließlich setzt sich mit *p*-Tolyl-3,3-dimethyl-triazen zwar schon bei 0 ° um, greift aber nicht mehr die *N=N*-Doppelbindung an, sondern spaltet aus der Dimethylamino-Gruppe ein Proton heraus. Hierdurch wird eine komplizierte Umlagerungsreaktion ausgelöst, die unter innermolekularer Substitution des Benzolkerns durch den Methylkohlenstoff in *o*-Stellung zur Azogruppe zum ω -Methylamino-xylof führt.

O. KRATKY, Graz: Größe und Gestalt von Kolloidteilchen und Makromolekeln nach der Röntgen-Kleinwinkelmethode¹⁴⁾.

Ein verdünntes System von Teilchen kolloider Dimension (Makromolekeln oder sonstige Kolloidteilchen) liefert eine Abbeugung von Röntgenstrahlen bei kleinen Winkeln, die als „Partikelstreuung“ im Sinne von *Guinier* aufgefaßt werden kann. Bei Teilchen einheitlicher Größe z. B. in Protein-Lösungen, ist aus der auf den Winkel null extrapolierten Streuung das Volumen der Teilchen zu entnehmen. Aus dem innersten Teil der Streukurve folgt ein Formfaktor, der ein Maß für die Abweichung von der Kugelgestalt ist, und die Analyse des äußeren Kurventeiles gestattet auf Grundlage neuerer Theorien schließlich Unterscheidungen zwischen den verschiedenen Gestaltstypen (gestrecktes, abgeflachtes Ellipsoid usw.) zu treffen (*Guinier*, *Kratky*, *Shull* und *Ross*, *Porod*). Dissoziationen und Assoziationen kommen klar zum Ausdruck. Beispiele: Assoziation von einigen Insulin-Molekeln zu einem kompakten Teilchen, perlschnurartige Assoziation beim Hämocyanin des Schneckenblutes.

Die Untersuchung der Lösungen von verknäuelten Fadennolekeln führt auf die unmittelbare Feststellung der Größe des statistischen Fadenelementes und damit die Gestalt. Beispiel: Messungen an Nitrocellulose-Lösungen und Polyvinylbromid-Lösungen (*Kratky* und *Porod*).

Bei dichtgepackten Systemen ist im Gegensatz zu den verdünnten eine Berücksichtigung der interferenzmäßigen Wechselwirkung der von den Einzelteilchen gestreuten Wellen notwendig. Bei Kenntnis des Bautypus ist eine genaue Analyse möglich. Diagramme von regenerierter Cellulose werden als Beugungseffekt eines „Lamellenpaketes“ diskutiert und daraus mittlere Größe und relative Schwankung der Micelldicken berechnet (*Janeschitz-Kriegl*, *Kratky* und *Porod*).

Bei Pulvern und Gelen, über deren Bautypus von vornherein keine Angaben gemacht werden können, kann die Kleinwinkel-methode schon deshalb nicht zu gleich präzisen Aussagen gelangen, weil derartige Systeme (man denke z. B. an einen „Schwamm“) überhaupt nicht in einfacher Weise beschreibbar sind. Immerhin konnte gezeigt werden, daß voraussetzungslos stets 1) die Bestimmung der inneren Oberfläche, 2) eines als „Inhomogenitätsbereich“ bezeichneten Maßes für die Feinheit des Gels und 3) eines Formfaktors möglich ist, der ein Maß für flächige oder fibrilläre Ausbildung ergibt (*Porod*). Messungen an verschiedenen anorganischen Gelen, die am Institut des Vortr. ausgeführt wurden (*Kahovec* und *Ruck*), werden in diesem Sinne diskutiert.

F. KUFFNER und D. STÜTZ, Wien: Über die Oxydation von Alkoholen.

Chromsäure-Oxydation primärer Alkohole liefert unter bestimmten Bedingungen so große Mengen Ester, daß sie nicht durch Veresterung primär gebildeter Säure entstanden sein können. Auch die Annahme, daß Weiteroxydation eines Halbacetales zum Ester führt, wird abgelehnt, da Alkohole schneller Ester zu liefern scheinen als Gemische von Aldehyd mit Alkohol, ausgenommen dann, wenn diese längere Zeit vor der Oxydation bereitet wurden. Es wird daraus gefolgert, daß zwar Halbacetale, soweit sie über-

⁸⁾ H. Schmid u. K. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 35, 1879 [1952]. *Ryan* u. *O'Connor*, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 5866 [1952].

⁹⁾ *Kincaid* u. *Tarbell*, *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 3085 [1939].

¹⁰⁾ H. Schmid u. K. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 36, 489 [1953].

¹¹⁾ *Mumm* u. Mitarb., *Ber. dtsch. chem. Ges.* 72, 100, 1523 [1939].

¹²⁾ „The Electronic Theory of Organic Chemistry“; S. 230, London 1949.

¹³⁾ *J. Org. Chemistry* 3, 550 [1939].

¹⁴⁾ *Tarbell* u. *Kincaid*, *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 728 [1940].

¹⁵⁾ *H. Gilman*, *J. Amer. Chem. Soc.* 47, 2406 [1925].

¹⁴⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

haupt in wässriger Phase vorliegen, zu Estern oxydiert werden können, daß aber ihre Bildung zu langsam verläuft, um als eigentliche Quelle der Ester-Bildung bei der Alkohol-Oxydation aufgefaßt werden zu können. Diese Versuche werden durch Oxydation von Vollacetalen in genügend stark saurer Lösung ergänzt.

Es wird ein modifizierter Mechanismus diskutiert, in welchem Chromsäure-Derivate der Alkohole, vermutlich saure Ester, als gemeinsame Zwischenprodukte für die Aldehyd- und Esterbildung eine Rolle spielen.

am 31. März 1958

H. KREBS, Bonn: Die Entstehung metallischer Eigenschaften bei salzartigen Verbindungen^{14a)}.

Die Elektronenkonfiguration eines sp^3 - bzw. s^2p^2 -Hybrids mit Tetraedersymmetrie unterscheidet sich von den Konfigurationen der p-Elektronen wesentlich dadurch, daß die Eigenfunktionen der letzteren in 2 Raumrichtungen große Werte annehmen. p-Elektronen können so mit je 2 einander gegenüberliegenden Nachbaratomen in Wechselwirkung treten und gleichzeitig mesomer anteilig werden an unbesetzten Quantenzuständen dieser Atome. Der Ort der p-Elektronen wird so unbestimmt, wodurch mehr oder weniger ausgeprägt metallische Eigenschaften entstehen.

Substanzen, die im Zinkblendegitter kristallisieren, sind, falls sie den elektrischen Strom leiten, Halbleiter (Ge, ZnS, AlSb). (Welker, Z. Naturforsch. 7a, 744 [1952]). Stoffe mit Steinsalzstruktur hingegen besitzen häufig schon stärker ausgeprägt metallische Eigenschaften (Oxyde, Nitride und Carbide wie TiO, TiN, TiC usw.) (R. E. Bundle, Acta Cryst. 1, 180 [1948]). Diese zeigen darüber hinaus ausgedehnte Phasenbreiten, Lückenbildungen und ausgeprägten Antiferromagnetismus (P. Ehrlich, Z. anorg. Chem. 260, 19 [1949]), Eigenschaften, die mit dem Bild der Wechselwirkung zwischen p-Elektronen der Anionen und unbesetzten Quantenzuständen der Metallatome gut zu vereinbaren sind.

PbS und ähnliche Verbindungen besitzen Metallglanz und sind Halbleiter. Die mit diesen im wesentlichen isoelektronischen Elemente As, Sb und Bi haben eine verzerrte Steinsalzstruktur und sind metallische Leiter.

In Schichtengittern vom CdI_2 -Typ tritt völlig analog zum As, Sb und Bi eine starke Kontraktion des Schichtenabstandes und manchmal auch elektrisches Leitvermögen auf, wenn die Metallatome zur Bildung von Durchdringungskomplexen neigen (PtS₂, NiTe₂, CoTe₂) (s. Mh. Chemie 81, 488 [1950]). Man kann dies wiederum auf eine Wechselwirkung zwischen p-Elektronen zurückführen; die Umgebung der Anionen ist annähernd oktaedrisch.

Im schwarzen P bewirkt die Resonanz zwischen p-Elektronen eine starke Annäherung der P-Atome einer Schicht. Im hexagonalen Selen und Tellur führen die Wechselwirkungen der p-Elektronen zu einer verzerrten Steinsalzstruktur.

In Verbindungen $Me^+Me^{2+}X^{3-}$ ($X=N, P, As, Sb$ und Bi) mit CaF_2 -Struktur wird ein hohes elektrisches Leitvermögen dann beobachtet, wenn Me^+ und X^{3-} die Gitterplätze des F einnehmen, also ein Untergitter mit Steinsalzstruktur bilden (vgl. CuMgSb mit LiMgP) (W. Klemm u. N. Fratini, Z. anorg. Chem. 251, 222 [1943]).

O. KLEMENT, St. Wolfgang (Schweiz): Ermittlung der Elektronenverteilung nach der Valenzmethode¹⁵⁾.

G. BRAUER, Freiburg i. Br.: Über Europium(II)-oxyd.

Während zahlreiche stabile Salze des zweiwertigen Europiums und auch die Chalkogenide EuS, EuSe und EuTe bekannt sind, war es bisher nicht gelungen, das Oxyd EuO darzustellen. Kristallechemische Überlegungen führten zu der Vermutung, daß es möglich sein müßte, dieses Oxyd durch Vorgeben eines bestimmten Milieus bei seiner Entstehung in einen Mischkristall einzubauen und damit zu stabilisieren. Es erwies sich, daß die Mischkristallbildung zwischen EuO und SrO dies zu leisten vermag. Durch thermische Zersetzung von $SrCO_3$ -EuCO₃-Gemischen gelang es, bis zu etwa 80 % des vorhandenen Europiums als Eu(II) im Oxydmischkristall zu fixieren. Dabei beträgt der Gesamtanteil des Europiums in der Mischung etwa 30 %. Bei weiterer Erhöhung dieses Europium-Anteils sinkt die Schutzwirkung des SrO und damit der relative Anteil EuO im Gemisch.

^{14a)} Vgl. a. diese Ztschr. 64, 613 [1952].

¹⁵⁾ Vgl. O. Klement, Helv. Chim. Acta 34, 1368, 2230 [1951]; 35, 1676, 1983 [1952].

W. HENNIG, Innsbruck/Werk Sill: Technische Herstellung von Titan und Molybdän im Vakuumlichtbogenofen.

Für die technische Herstellung von geschmolzenem Molybdän und Titan werden zwei Wege beschritten.

- 1) Schmelzen mit indirekter Erhitzung im Induktionsofen,
- 2) Schmelzen im Lichtbogenofen.

Für den zweiten Typus gibt es wiederum zwei Möglichkeiten: a) Das Lichtbogenschmelzen mit gekühlter Wolfram- oder Graphitelektrode unter Zufuhr des Materials in Pulverform und b) das Lichtbogenschmelzen mit selbstverzehrender Elektrode.

Geschmolzen wird entweder in einer Edelgasatmosphäre oder im Hochvakuum mit Öldiffusionspumpe.

Molybdän wurde erstmals bei der Climax Molybdän Co. auf dem Schmelzwege dargestellt. Sie verwenden eine Schmelzapparatur mit selbstverzehrender Elektrode, wobei in einem Vakuumbehälter das Material zu Pastillen gepreßt und zum Schmelzstab gesintert wird, um in einem zweiten Stromkreis in einer wassergekühlten Kupferkokille zu einem Ingots erschmolzen zu werden. Auf diese Weise werden heute Ingots von mehr als 200 kg hergestellt.

Titan, in der Natur meist in oxydischer Form vorkommend, ist in ausgedehnten Lagerstätten als Ilmenit vorhanden. Das TiO₂ wird nach dem Kroll- bzw. Hunter-Verfahren, also über Titan-tetrachlorid mit Magnesium oder Natrium zu schwammförmigem Titanmetall (Titanschwamm) umgesetzt. Direkte Weiterverarbeitung im Blechpaketwalzverfahren möglich. Niederschmelzen zu Ingots nach einem der obenverhännten Verfahren.

Gezeigt wurden Diapositive, wiedergebend eine schematische Darstellung verschiedener Typen von Lichtbogenschmelzapparaturen, sowie eine Werksaufnahme der Metallwerk Plansee Ges. m. b. H. mit einer Schmelzanlage nach dem Prinzip der selbstverzehrenden Elektrode, die Blockgewichte bis ca. 50 kg herzustellen gestattet.

W. KLEMM und K. WAHL, Münster: Die Einwirkung von Kaliumoxyd auf Oxyde der Übergangselemente in Sauerstoff-Atmosphäre (vorgetr. von K. Wahl).

Es wurde sehr feinteiliges Kaliumoxyd, etwa der Zusammensetzung $KO_{0.7}$, durch direkte Oxydation von Kalium-Metall in Sauerstoff-Atmosphäre dargestellt und in einer besonderen Apparatur mit den Oxyden der Übergangselemente umgesetzt. Die erhaltenen Substanzen wurden nach der Gewichtsänderung der Ausgangsmischungen, dem Oxydationswert, dem Röntgendiagramm und dem magnetischen Verhalten beurteilt. Mit CuO wurde das schon beschriebene $KCuO_2$ mit dreiwertigem Cu erhalten. Mit NiO konnte das K_2NiO_3 mit vierwertigem Nickel dargestellt werden. Es ist im Unterschied zum $BaNiO_3$ deutlich paramagnetisch. Beim Cobalt sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Mit Fe_2O_3 erhielt man bei dem Verhältnis $K:Fe = 1:1$ das schon bekannte $KFeO_2$ in der grünen Form. Bei dem Verhältnis $2:1$ bildete sich das K_2FeO_4 . Bei dem Verhältnis $3:1$ konnte das K_3FeO_4 mit 5-wertigem Eisen erhalten werden. Die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung zeigen das Vorliegen von 5-wertigem Eisen. Es ist damit die erste Verbindung dieser Wertigkeitsstufe aufgefunden. Während sich alle anderen Oxokomplexe mit Wasser und Säuren unter Sauerstoff-Entwicklung stürmisch zersetzen, disproportioniert das K_3FeO_4 unter Bildung von $Fe(OH)_3$ und K_2FeO_4 .

H. NITSCHMANN und W. AESCHLIMANN, Bern: Zum Problem des Fadenziehens bei Flüssigkeiten: Messung des Fließwiderstandes in gezogenen Flüssigkeitsfäden.

1948 waren Nitschmann und Schrade¹⁶⁾ zu dem Schluß gekommen, daß das Fadenziehen bei Flüssigkeiten nur durch eine besondere Viscositätsanomalie ermöglicht wird, die darin besteht, daß der Fließwiderstand mit der Schubspannung bzw. der Fließgeschwindigkeit zunimmt. Sie hatten auch gezeigt, daß diese Anomalie in den üblichen Viscosimetern mit Scherung nicht auftritt, weil hier die Bewegung der Teilchen eine ganz andere ist als im gezogenen Faden. Es waren auch erste Versuche zur Messung der Viskosität an flüssigen Fäden mitgeteilt worden. Inzwischen wurde eine wesentlich verbesserte Spinnwaage gebaut. Dieses Gerät ist eine kleine Spinnmaschine, die es gestattet, an flüssigen Fäden hochviscoser Lösungen (min. 1000 Poise) bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten die den Faden deformierende Kraft zu messen. Als entscheidende Neuerung wurden photographische Aufnahmen der von der Düse abgezogenen Fäden gemacht, die ein genaues Ausmessen ihrer Form gestatteten. Mit Hilfe der Troutonschen Formeln¹⁷⁾ läßt sich dann für beliebige Punkte im Faden die dort

¹⁶⁾ Helv. Chim. Acta 31, 297 [1950].

¹⁷⁾ Proc. Roy. Soc. 77, 426 [1906].

herrsche Schubspannung sowie die Viscosität bzw. der Fließwiderstand berechnen. Zahlreiche Versuche mit Lösungen von Polyvinylacetat in Diäcetonalkohol zeigten einheitlich, daß der Fließwiderstand η mit steigender Schubspannung τ erst etwas abfällt, um dann sehr ausgeprägt anzusteigen. Steigerung der Abzugsgeschwindigkeit lassen die aufsteigenden Äste der η/τ -Kurven in charakteristischer Weise ausfächern. Der Vergleich dieser Fließkurven mit solchen, die die gleichen Lösungen in einem Kapillardruckviscosimeter ergaben, zeigt, daß beim Fließen eines freigezogenen Fadens mit ganz anderen Viscositäten und Viscositätsanomalien zu rechnen ist, als beim Fließen in den üblichen Viscosimetern.

J. W. BREITENBACH, Wien: *Mischpolymerisate des N-Vinylpyrrolidons*.

Es wurden Mischpolymerisate aus Acrylsäure und N-Vinylpyrrolidon und Styrol und N-Vinylpyrrolidon untersucht. Die Zusammensetzung der erstgenannten Mischpolymerisate und damit auch das mittlere Äquivalentgewicht dieser hochmolekularen ($P \sim 1000$) polybasischen Säuren läßt sich durch potentiometrische Titration ermitteln. Die p_H -Änderung bei der Titration ist in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad α gegeben durch:

$$pH = pK + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

pK und n nehmen mit steigendem Gehalt an Acrylsäure zu, und zwar ergeben sich in Abhängigkeit vom mittleren Äquivalentgewicht des Polymeren die folgenden Werte:

Mittleres Äquivalentgewicht	pK	n
17000	5,2	1,4
2400	5,5	1,5
800	5,8	1,5
210	6,0	1,65
110	6,3	1,85

Mischpolymerisate mit einem hohen Gehalt an Acrylsäure sind in Wasser erst nach Laugenzusatz löslich, während solche mit niedrigem Acrylsäure-Gehalt das Löslichkeitsverhalten von Polyvinylpyrrolidon zeigen. Allerdings geben auch diese noch eine starke Viscositätserhöhung bei Laugenzusatz und eine Zunahme der reduzierten spezifischen Viscosität bei abnehmender Konzentration, Effekte, die beim Vorhandensein ionogener Gruppen an der Polymerkette zu erwarten sind. Selbst bei einem mittleren Äquivalentgewicht von 27000 (im Mittel ca. 4 Carboxyl-Gruppen in einer Kette) ist der Ladungseffekt im Viscositätsverhalten noch deutlich erkennbar.

Styrol-N-Vinylpyrrolidon-Mischpolymerisate sind bei bestimmter Zusammensetzung sehr wirksame Emulgatoren. Die Herabsetzung der Benzol-Wasser Grenzflächenspannung ($\sigma = 35$ dyn/cm) bei einer Polymerkonzentration von 1 g/l ist für verschiedene Mischpolymerisate die folgende:

Mischpolymerisat Mol % St	$\Delta\sigma$ (dyn/cm)
100	0
94	5
90	10
67	20
65	25
48	32
0	15

Das wirksamste von den bisher untersuchten Mischpolymerisaten dieser Art mit 48 Mol % Styrol gibt in einer Konzentration von 0,001 g/l noch ein $\Delta\sigma = 21$ dyn/cm, einen beachtlichen Effekt für einen nichtionogenen Emulgator.

E. SCHAUFENSTEIN, Graz: *Die Peptidgerüst-Absorption, ein Indikator für die Eiweißpolymerisation*.

Es wird zunächst auf eine Reihe vorangegangener eigener Untersuchungen verwiesen, in denen über das Auftreten der „Gerüstabsorption“ erstmalig berichtet wurde. Es handelt sich bei diesem Effekt um eine bisher nicht beachtete, zusätzliche Absorptionskomponente, die in den Gebieten von 2500, 3000 und 4000 $m\mu$ vor allem bei Faserproteinen auftritt und nach allen bisherigen Befunden weder mit der Aminosäure-Absorption, noch mit der Absorption der normalen mesomeren CO-NH-Gruppe zu tun hat und auch sicher nicht durch einen ultravioletten Tyndall-Effekt vorgetäuscht wird.

Das in den letzten Jahren diesbezüglich gesammelte experimentelle und theoretische Material läßt vielmehr die Annahme zu,

daß die Gerüstabsorption einem besonderen Anregungszustand der CO-NH-Gruppen entspricht, der dann realisiert wird, wenn sich diese Gruppe an entsprechend ausgedehnten Systemen von Wasserstoff-Brücken beteiligt. Daraus ergibt sich, daß die genannten Effekte ein Maß für die Existenz solcher H-Brückensysteme darstellen. So zeigt beispielsweise die Fibrin-Bildung aus dem Fibrinogen eine bemerkenswerte Zunahme solcher interpeptidischer H-Brücken im Spektrum an. Der gleiche Effekt tritt bei der Gerinnung ursprünglich flüssiger Eiweiß-Exsudate im Bindegewebe auf. Ferner erwies sich die Zusatzabsorption als Kriterium für das Eintreten einer Komplexbildung zwischen Eiweiß und Fettsäuremolekeln.

Wie auf Grund der vorgeschlagenen Deutung erwartet werden durfte, verschwindet die Zusatz- oder Gerüstabsorption bei allen Reaktionen, bei denen es zu einer Depolymerisation der Eiweißmolekel – sei es nun mit oder ohne gleichzeitiger Proteolyse – kommt. Besonders instruktiv ist das Studium der Fermenthydrolysen, bei denen das Eintreten beider Reaktionstypen (Sprengung von H-Brücken und von CONH-Gruppen) nachgewiesen werden konnte.

J. DERKOSCH, Wien: *Über die UV- und UR-Spektren von Stilbenen*.

Das Diäthylstilböstrol – dem die trans-Konfiguration zugeschrieben wird – zeigt in mancher seiner Eigenschaften und Reaktionen, wie übrigens auch andere α,β -disubstituierte Stilbene, Abweichungen vom entspr. Verhalten des Stilbens und seiner pp' -Disubstitutionsprodukte. Bei der Propionylierung unter bestimmten Bedingungen wird neben dem trans-Diäthylstilböstrol-dipropionat auch das cis-Isomere erhalten, das – wie unter der Zuhilfenahme der UV-Absorption ermittelt wurde – bei der Verseifung das cis-Diäthylstilböstrol in Lösung liefert. Diese Verbindung ist in alkalischer Lösung beständig und erleidet in saurer Lösung leicht eine Umwandlung zur trans-Verbindung. Die UV-Spektren der α,β -disubstituierten Stilbene weisen ebenso wie die UR-Spektren dieser Substanzen auf einen nicht ebenen Bau sowohl der cis- als auch der trans-Formen hin. Beim Stilben ist die trans-Form eben gebaut, die cis-Form nicht, so daß dort die Unterschiede der UV- bzw. UR-Spektren der beiden Isomeren weit deutlicher ausgeprägt erscheinen, als im Falle der α,β -disubstituierten Stilbene. Aus der Lage des Maximums der UV-Absorption konnte nach H. Suzuki¹⁸⁾ der Winkel der Abweichung aus der planaren Lage für das α,β -Dichlorstilben ermittelt werden, der mit dem aus sterischen Gründen zu erwartenden befriedigend übereinstimmt.

HARALD SCHÄFER, Stuttgart: *Das gasförmige Siliciumdichlorid und seine thermochemischen Daten* (nach Untersuchungen mit J. Nickl).

Wirkt $SiCl_4$ bei höheren Temperaturen auf elementares Silicium ein, so entstehen niedere gasförmige Siliciumchloride. Durch Messungen mit einer statischen Methode in Quarzglasgefäßen bei 1100–1300 °C wurde festgestellt, daß die Reaktion mit Druckzunahme verläuft und daß sie reversibel ist. Die quantitative Auswertung ergab, daß gasförmiges $SiCl_2$ in großer Menge entsteht: $Si + SiCl_4 \rightarrow 2 SiCl_2$. $SiCl_2$ und $SiCl$ sind dagegen mengenmäßig zu vernachlässigen. Die thermochemische Behandlung der gemessenen Drucke lieferte schließlich die Bildungswärme (29,9 kcal) und die Normalentropie (71,1 cl) des gasförmigen $SiCl_2$ (bezogen auf 298 °K).

Die von R. Schwarz und Mitarbeitern im Abschreckrohr beobachtete Entstehung hochmolekularer Siliciumchloride mit niedriger Oxydationsstufe läßt sich deuten als Zusammenlagerung von $SiCl_2$ - und $SiCl_4$ -Molekeln, die als Hauptbestandteile in der Gasphase vorliegen.

N. KONOPIK und E. BERGER, Wien: *Über Natriumchlorit*.

Im Rahmen des Studiums der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Natriumchlorit wurde das polarographische Verhalten des Chlorit-Ions, sowie dessen optische Absorption im Ultravioletten näher untersucht. Chlorit läßt sich unter geeigneten Bedingungen sowohl in alkalischer¹⁹⁾ als auch in neutraler Lösung an der Hg-Tropfkathode zu Chlorid reduzieren, wie durch Bestimmung des molekularen Elektronenumsatzes festgestellt wurde. Die alkalische Stufe wurde in Abhängigkeit vom p_H , von der Chlorit-Konzentration, der Temperatur, sowie von der Zusammensetzung des Grundelektrolyten untersucht. Die sich hierbei ergebenden Besonderheiten wurden eingehend erörtert. Die neutrale Chlorit-Stufe tritt nur in Gegenwart mehrwertiger Kationen

¹⁸⁾ Bull. Chem. Soc. Jap. 25, 145 [1952].

¹⁹⁾ Vgl. N. Konopik, Mh. Chemie, 83, 255 [1952].

auf; ihre Höhe ist der Chlorit-Konzentration streng proportional. Die polarographischen Ergebnisse können zur selektiven qualitativen und quantitativen Analyse von Chlorit neben Chlorid, Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat verwendet werden. Entgegen den bisherigen Angaben besitzen wäßrige NaClO_2 -Lösungen ein ausgeprägtes UV-Absorptionsspektrum²⁰).

G. FRITZ, Marburg-L.: *Bildung und Aufbau siliciumorganischer Verbindungen durch pyrochemische Reaktionen.*

SiH_4 reagiert bei seiner Zerfallstemperatur mit Kohlenwasserstoffen²¹), z. B. mit Äthylen und Vinylchlorid. Dabei entstehen nieder- und höhermolekulare Silicium-organische Verbindungen. Der thermische Zerfall von SiH_4 leitet die Reaktion ein. Durch Abschrecken der thermischen Zerfallsprodukte von SiH_4 läßt sich unter diesen Si_2H_6 isolieren. Demnach bilden sich beim SiH_4 -Zerfall SiH_3 -Radikale und H-Atome.

Bei der Umsetzung von SiH_4 mit Äthylen entstehen auch höhermolekulare Stoffe mit Si-Si-Bindungen. Um den Einfluß der einfachen Reaktionsprodukte auf den Reaktionsablauf übersehen zu können, wurden einige Alkylsilane wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ auf ihre thermische Beständigkeit und ihr Verhalten gegen Äthylen untersucht. Es wurde gefunden, daß die genannten Äthylsilane oberhalb 440 °C zerfallen und dabei sehr ähnliche Zerfallsprodukte liefern. Durch Abschrecken lassen sich höher- und niedermolekulare silicium-organische Verbindungen isolieren, wie sie auch bei der Umsetzung von SiH_4 mit Äthylen gebildet werden. Unter den flüchtigen Verbindungen wurden bisher H_2 , C_2H_4 , SiH_4 , CH_3SiH_3 , Propan und Propylen erkannt. Die flüssigen Verbindungen sind alle silicium-organischer Natur, so z. B. die Verbindung $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$. Bei der Zersetzung der drei Äthylsilane beobachtet man feste gelbe und rote Stoffe. Das gelbe Produkt gleicht dem aus SiH_4 und C_2H_4 gebildeten polymeren $(\text{SiCH}_3)_n$.

Ebenso wie SiH_4 reagiert $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ bei einer Zersetzungstemperatur (455 °C) mit Äthylen unter Druckabnahme. Dabei entstehen verschiedenartige siliciumorganische Verbindungen.

SiH -haltige Äthylsilane scheinen demnach primär so zu zerfallen, daß sich H-Atome und entsprechende silicium-organische Radikale bilden. Die genannten Äthylsilane sind also Zwischenprodukte im Ablauf der Gesamtreaktion.

E. SCHWARZ-BERGKAMPF, Leoben: *Über die Strukturen der Alkali-Boran-Verbindungen.*

Die aus Alkalimalgamen mit verschiedenen Borwasserstoffen erhältlichen Alkali-Boran-Verbindungen ergeben sehr einfache Pulverdiagramme, die sich besonders scharf nach dem Sublimieren zeigen. Die Indizierung ist kubisch möglich, und für die Anordnung der Alkalien und des Bors erhält man ein NaCl-Gitter, also eine sehr hohe Symmetrie in Übereinstimmung mit der mikroskopischen Beobachtung dieser in Würfeln kristallisierenden Sublimate.

Die gemessenen Gittergrößen und Dichten betragen für

KBH_3	NaBH_3	$\text{KBH}_3(\text{OH})$
aw = 6,73 Å	6,13 Å	6,80 Å
$\gamma = 1,18 \text{ g/cm}^3$	n. b.	1,39 g/cm ³

Der Vergleich der Linienintensitäten entspricht völlig den Ladungsverhältnissen der Ionen K^+ und Na^+ zum BH_3^- .

Sehr auffällig ist die Übereinstimmung der Gittergröße von NaBH_3 mit der von NaBH_4 , einer Verbindung, die in amerikanischen Laboratorien hergestellt und untersucht wurde.

H. KÄMMERER und M. GROSSMANN, Mainz: *Zur Polykondensation des Phenoltrialkohols.*

Von den Erfahrungen ausgehend, die sich bei der Polykondensation des p-Kresoldialkohols bei 130 °C ergaben, wurde Phenoltrialkohol bei derselben Temperatur unter Stickstoff und in Platingefäßen der Polykondensation unterworfen. Charakterisierung des verwendeten Phenoltrialkohols²²): Fp 91°C; 0,00 % Na und 2,15 % aktiv. H. (ber. 2,18 %).

Die abgespaltenen Wassermengen in Mol je Mol Phenolalkohol nähern sich bei fortschreitender Polykondensation asymptotisch dem Wert 1,5. Der dabei abgespaltenen Formaldehyd erreicht 0,0042 Mol je Mol Phenolalkohol während einer Kondensations-

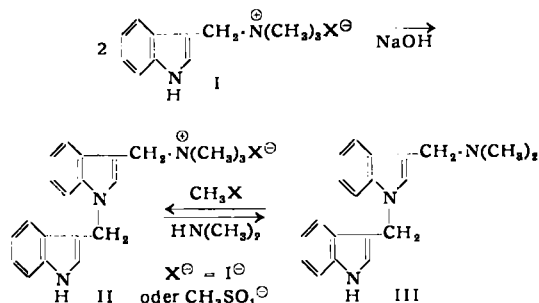
zeit von 14 h. Die kinetische Auswertung²³) ergab bei den angegebenen Bedingungen und bis zu 90 % Umsatz und einer Kondensationszeit von 7 h 2. Reaktionsordnung.



Für die Struktur der Polykondensate – mehr als 95 % der die Phenol-Kerne verbindenden Brückenbindungen sind nach obigen Befunden Dimethylenäther-Brücken – spricht die völlige Aufschließbarkeit der Polykondensate durch gasförmigen Bromwasserstoff, wobei Auflösung in Benzol eintritt; vor dem Aufschluß überschichtete das Benzol die Polykondensate, ohne daß sich Quellung oder Auflösung zeigten. Selbst die Extraktion mit Dioxan im Soxhlet-Apparat während 24 h zeigte bei einem 15-min-Kondensat einen Gewichtsverlust unter 1 % und bei einem 14 h-Kondensat keinen Gewichtsverlust.

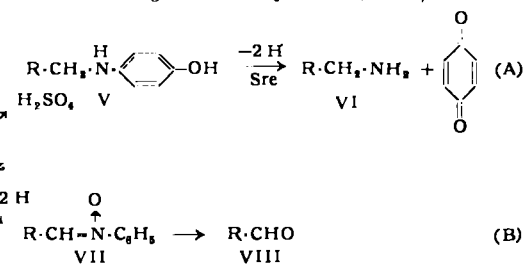
J. THESING, Darmstadt: *Über neue Umsetzungen mit quartären Salzen von Mannich-Basen.*

a) Einwirkung von Alkali auf quartäre Salze des Gramins. Trimethyl-skatyl-ammonium-salze (I) reagieren in wäßriger Lösung bei Zimmertemp. mit $\frac{1}{2}$ Mol Alkali zu quartären Salzen des N-Skatyl-gramins, deren Konstitution II wie folgt bewiesen wurde: Die erhaltenen Salze liefern mit Dimethylamin N-Skatyl-gramin (III); die Lage des Skatyl-Restes in III ergibt sich aus der Anwesenheit von nur 1 akt. Wasserstoff und 1 basischen Stickstoff in der Molekel sowie aus dem UV-Spektrum.



Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Alkali auf I erhält man 3-Oxymethyl-indol, das bei Zimmertemp. schon bei pH 5 in 3,3'-Diindolyl-methan und Formaldehyd übergeht.

b) Umsetzung quart. Salze von Mannich-Basen mit Phenylhydroxylamin. Eine neue 3-Indolaldehyd-Synthese aus Gramin. Die quartären Salze des ω -Dimethylaminopropiophenons, 2-(Dimethylaminomethyl)-cyclohexanons und Gramins reagieren mit Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Alkali unter Aminogruppen-Austausch zu N-substituierten Phenylhydroxylaminen (IV). Die Konstitution der Verbindungen vom Typ IV wurde entweder durch Umlagerung zum entspr. p-Aminophenol (V), das bei Oxydation in saurer Lösung neben Chinon das primäre Amin VI lieferte (Gl. A), oder durch Dehydrierung zum Nitron VII und Verseifung zum Aldehyd VIII (Gl. B) bewiesen.



Ausgehend von I ($\text{X}^\ominus = \text{CH}_3\text{SO}_3^\ominus$) konnte nach der in Gl. B beschriebenen Reaktionsfolge 3-Indolaldehyd in einem Arbeitsgang mit 90proz. Reinausbeute synthetisiert werden.

H. HEUSSER, Zürich: *Über homologe Steroid-Hormone.*

Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen über die Strukturspezifität von Steroid-Hormonen wurde eine Reihe von Homologen dieser biologisch wichtigen Verbindungsklasse

²³) H. Kämmerer, diese Ztschr. 64, 225 [1952].

²⁰) Vgl. N. Konopik, J. Derkosch u. E. Berger, Mh. Chemie 84, 214 [1953].

²¹) G. Fritz u. H. Kautsky, Z. Naturforschg. 5b, 444 [1950]; G. Fritz, ebenda 7b, 207, 379 [1952].

²²) Wir danken Herrn Dr. J. Reese, Fa. Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich, für die freundliche Überlassung von Phenoltrialkohol.

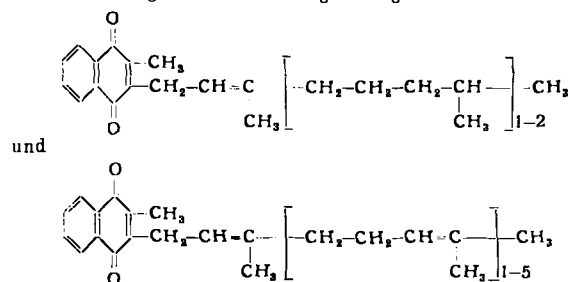
partialsynthetisch hergestellt. Sie unterscheiden sich von den natürlichen Vertretern entweder durch die Erweiterung des 5-gliedrigen, endständigen Ringes D des Steroid-Gerüsts zu einem 6-Ring oder durch eine zusätzliche Methyl-Gruppe am Kohlenstoffatom 17. In beiden homologen Reihen konnten biologisch hoch aktive Verbindungen gefunden werden.

O. ISLER und K. DOEBEL, Basel: *Über Synthesen in der Vitamin K-Reihe.*

Die bekannte Synthese des Vitamins K_1 und des Dihydrovitamin K_1 -diacetates aus 2-Methyl-naphthohydrochinon und Phytol bzw. Phetylacetat²⁴⁾ wurde durch Einführung von Bortrifluorid-ätherat als saures Kondensationsmittel verbessert. Die Synthese wurde mit folgenden Phytol-Komponenten ausgeführt: Phytol, Phetylacetat, Phetylformiat, Phetylchloracetat, Phetylmethyläther, total synthetischem Isophytol, Isophetylacetat und Isophetylol aus optisch aktivem Phytol.

Die Kondensation mit Isophytol verläuft unter Allyl-Umlagerung. Aus synthetischem Isophytol entsteht ein Vitamin K_1 mit racemischer Phetyl-Seitenkette, das sich in seinen Eigenschaften nur geringfügig vom natürlichen Vitamin K_1 mit optisch aktiver Phetyl-Seitenkette unterscheidet. Die Verbindungen zeigen gleiche U.V.- und I.R.-Spektren und unterscheiden sich nicht im oxydativen Abbau. Sie besitzen am Vitamin K-Mangelkücken und am Kaninchen mit Dicumarol-Hypoprothrombinämie die gleiche biologische Wirksamkeit.

Analog zur Synthese des racem. Vitamins K_1 aus Isophytol wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:



Diese 2-Methyl-naphthoquinone mit terpenoider Seitenkette wurden von R. Jürgens am Kaninchen mit Dicumarol-Hypoprothrombinämie ausgewertet. Sie normalisieren in der Dosis von 50 mg/kg die durch 10 mg/kg Dicumarol erzeugte Hypoprothrombinämie, während das 2-Methyl-naphthoquinon, das 2,3-Dimethylnaphthoquinon und das 2-Methyl-3-dimethylallyl-naphthoquinon in der gleichen Dosis unwirksam sind.

Besonderes Interesse besitzt das mit R. Rüegg aus Farnesylnerolidol und 2-Methyl-naphthohydrochinon gewonnene kristallisierte Vitamin K_2 , das durch Analyse (ber. C 84,77, H 9,72%; gef. C 84,76 H 9,86%) sowie U.V.- und I.R.-Spektren charakterisiert wurde.

J. KEBRLE, Zürich: *Ursprung und Zusammensetzung der Calebassen-Curare.*

Mit Hilfe der Verteilungschromatographie an Cellulosepulver wurden aus Calebassen-Curare 21 verschiedene quaternäre Alkaloide kristallisiert isoliert²⁵⁾. Auf Grund der Farbenreaktionen, spezif. Drehungen und hauptsächlich der Absorptionsspektren im UV ließen sich die isolierten Alkaloide in Gruppen einteilen, die nach dem jeweiligen Chromophoren System gebildet wurden²⁶⁾. Folgende Chromophore sind vertreten: das Indolin-, das N-substit. 2-Methylen-indolin, das 2,3-Dihydroindol-, das N-alkylierte-2,2-disubstit. Indoxyl, das Indol- und das N-substit. Oxindol oder das N-acylierte 2,2-disubstit. 2,3-Dihydroindol-Chromophor.

Neunzehn der isolierten Alkaloide wurden auf Curarewirkung mit dem Mäusetest von P. Wasser untersucht und sind pharmakologisch keineswegs gleich. Die Aktivitäten liegen in einem Intervall von 0,3 γ bis 20 mg/kg Maus, wobei auch Charakter und Dauer der Lähmung verschieden sind. Zwei Alkaloide sind aktiver als das bis dahin wirksamste Alkaloid-C-Toxiferin.

Beobachtet wurde, daß alle stark wirksamen Alkaloide im Papierchromatogramm nur kleine R_f -Werte besitzen und daß innerhalb der oben genannten Alkaloid-Gruppen die biologische Aktivität des jeweiligen Alkaloids mit steigendem R_f -Wert, d. h. mit zunehmendem Verteilungskoeffizient zwischen organischer Phase/Wasser abnimmt.

²⁴⁾ Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2559, 3467 [1939] u. Isler, Am. P. 2348037 (Pr. 31. 8. 39).

²⁵⁾ H. Schmid, J. Kebrle, P. Karrer: Helv. Chim. Acta 35, 1864 [1952].

²⁶⁾ J. Kebrle, H. Schmid, P. Wasser, P. Karrer: ebenda 36, 102 [1953].

Im Extrakt der Rinde einer *Strychnos Mitchellichii*-Art konnte man 7 Calebassen-Alkaloide nachweisen, und zwar ungefähr im selben Mengenverhältnis, wie sie in Calebassen vorkommen, mitunter die Hauptalkaloide C-Curarin und C-Calebassin²⁷⁾. Es fehlen, wie in vielen Calebassen, die Vertreter der Toxiferin-Gruppe, die in der Rinde von *Strychnos Toxifera* vorkommen. Es kann daher mit Sicherheit gesagt werden, daß die Eingeborenen bei der Bereitung von Calebassen-Curare von der Rinde von *Strychnos Mitchellichii* Gebrauch machen und, soweit solche Calebassen Alkaloide der Toxiferin-Gruppe führen, auch von der *Strychnos Toxifera*.

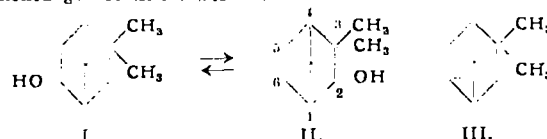
H. v. DOBENECK, München: *Neue Indol-Derivate.*

Nach einem Überblick über die bisher bekannten Reaktionsprodukte zwischen Indol-Derivaten und Aldehyden und Ketonen wurde der Verlauf der Bildung von α,α' -Diindolylmethanen beschrieben, welcher für den Nachweis einer Anzahl neuer Indol-Derivate im Harn von Bedeutung ist. Die Reaktion des Indols mit Aldehyden führt zu verschiedenen Produkten, von denen vor allem das Dihydro-indolocarbazon interessiert. Von diesem neuen Verbindungstyp wurden mehrere Derivate isoliert.

Die Formulierung des Urooseins als β,β' -Diindolylmethan ist nicht gesichert. Auf Grund vorliegender Beobachtungen bildet sich Uroosein auch aus Indolessigester, wobei der Reaktionsmechanismus nach König auszuschließen ist.

S. BECKMANN, Stuttgart-Hohenheim: *Die 2,6-Verschiebung – ein allgemeiner Umlagerungstypus bicyclischer Terpene.*

An einer Anzahl von teils schon veröffentlichten, teils neuen Beispielen wurde gezeigt, daß bei kryptoionisch verlaufenden Reaktionen in der Campher-Reihe außer Retropinakolin-Umlagerungen recht häufig auch andersartige Umlagerungen, sog. 2,6-Verschiebungen stattfinden, bei denen sich ein Platzwechsel zwischen einer negativen funktionellen Gruppe in Stellung 2 und einem H-Atom in Stellung 6 vollzieht. Die Umlagerung β -Isopropenocamphorol (I) \rightarrow Camphenilol (II) konnte z. B. in beiden Richtungen realisiert werden.



Eine 2,6-Verschiebung verläuft oft neben einer Retropinakolin-Umlagerung oder vor oder im Anschluß an eine solche. Sie ist eine Ionenumlagerung im Sinne Meerweins; die Annahme tricyclischer Zwischenprodukte, wie etwa Apocycen (III), konnte in mehreren Fällen ausgeschlossen werden. Die 2,6-Verschiebung ist nicht, wie die Nametinsche Umlagerung, an besondere Substitutionseigentümlichkeiten gebunden, sie tritt auch an dem von Substituenten freien Ringsystem des Bicyclo-[1,2,2]-heptans auf, wie Roberts an einem mit radioaktivem C markierten Norborneol zeigen konnte. Sie wurde bisher nur an einem Strukturtypus nicht beobachtet, nämlich dann, wenn die reagierende Verbindung tertiär ist oder die Entstehung eines tertiären Kations möglich ist, wie bei der Hydratisierung semicyclisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

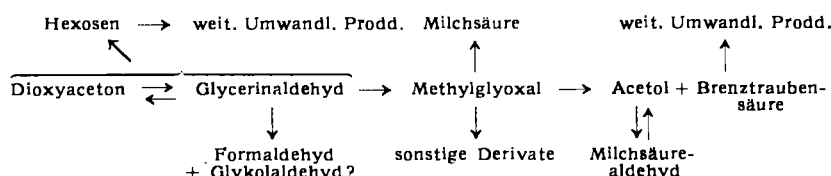
E. WALDMANN und V. PREY, Wien: *Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds.*

Im Zuge der Untersuchungen über den alkalischen Zuckerabbau (Glucose) sollten auch die dabei primär entstandenen Spaltprodukte näher untersucht werden – derzeit der Glycerinaldehyd. Zur Herstellung größerer Mengen dieses Aldehydes wurde ein einfaches, ziemlich robustes Verfahren entwickelt, ausgehend vom Acrolein, an das unterchlorige Säure angelagert wurde, worauf der so erhaltene α -Chlor- β -oxy-propionaldehyd mit Glykol in das cyclische Äthylenacetal umgewandelt wurde, das beim Kochen mit Sodalösung in das entsprechende Acetal des Glycerinaldehyds überging. Durch Erwärmen mit n/10 Schwefelsäure konnte es zum Glycerinaldehyd aufgespalten werden. Nach Entfernen der Schwefelsäure mit Baryt und Einengen im Vakuum erhält man durch mehrmaliges Verreiben des Syrups mit Ätheralkohol den Aldehyd größtenteils in kristallisierter Form, Fp = 141,5°C. Da in fast allen Stufen glatte Umlagerungen ablaufen, kann mit einer Gesamtausbeute an Glycerinaldehyd von etwa 50% d.Th., bezogen auf Acrolein, gerechnet werden. Entgegen älteren Literaturangaben ist dieser so erhaltene Aldehyd nicht dimer, sondern monomer.

Glycerinaldehyd wurde bei 30°C der Einwirkung verd. Lösungen von Soda und Natronlauge unterworfen und die dabei erhaltenen

²⁷⁾ Dieselben, ebenda 36, 345 [1953].

Reaktionsgemische, vorläufig qualitativ, mit Hilfe der Papierchromatographie und Polarographie untersucht. Auf Grund der vorläufigen Ergebnisse wird folgendes Reaktionsschema zur Diskussion gestellt:



H. BRETSCHNEIDER, H. HÖRMANN und N. KARPITSCHKA, Innsbruck: *Aliphatische C-Azido-Verbindungen und ihre synthetische Bedeutung.*

Es wurden eigene Erfahrungen bei der Herstellung aliphatischer C-Azido-Verbindungen sowie bei deren Umwandlung, großteils reduktiver Art zu Amino-Verbindungen mitgeteilt. An Hand der Synthese einiger Phenyläthanolamine bzw. Phenyl-propandiolamine (Phenylserinole) sowie einer Synthese des Serins wurde die Brauchbarkeit der C-Azido-Verbindungen als synthetische Zwischenprodukte aufgezeigt. Ferner wurden Beobachtungen über Stellungsisomerisierung beim Umsatz nicht symmetrischer Halohydrine(1,2) zu Azidohydrinen(2,1), Reaktionslenkung von 2,3-Dibrompropionester und Äthylat zu 3-Äthoxy-2-brompropionester bzw. 2-Bromacrylester sowie eine Disproportionierung in der Reaktion Monobrommalonester mit Azid zu Diazidomalonester beschrieben und mit vergleichbarem Beobachtungsmaterial diskutiert.

CH. WUNDERLY, Zürich: *Über neue Lösungsmittelpaare für Papierchromatographie.*

Für die Trennung von Aminosäure-Gemischen auf Grund zweidimensionaler Papierchromatographie wurde bisher zumeist das klassische Lösungsmittelpaar: Phenol/s-Collidin verwendet. Nun ist der Gebrauch von s-Collidin in einem Institut mit zentraler Entlüftungsanlage nahezu ausgeschlossen. Wir haben es deshalb durch Propanol/Wasser wie 7:3 ersetzt. Auch wassergesättigtes Phenol bringt mannigfache Nachteile, wenn anschließend die quantitative, kolorimetrische Auswertung nach Elution der Färbung des Moore und Stein-Reagenses folgen soll. Als Ersatz haben wir das ternäre System: Salicylaldehyd/Ameisensäure/Methylglykol entwickelt. Da Salicylaldehyd nur sehr beschränkt mit Wasser mischbar ist, wird dasselbe in Form von verdünnter Ameisensäure in das System eingeführt. Die Viscosität und damit die Fließgeschwindigkeit des Systems wird durch entspr. Zusatz von Methylglykol eingestellt. Untenstehende Tabelle der R_f -Werte bei 17 °C und mit Whatman-Papier Nr. 1 zeigt den Einfluß der genannten Faktoren.

	R_f -Werte $\times 10^2$			
	Propanol 7:3	Phenol H ₂ O ges.	Salicylaldehyd/Ameisensäure/Methylglykol	
Prozente H ₂ O	30	23	3	9,5
Rel. Viscosität	3,82	3,78	3,34	2,26
Gly	23	40	38	66
Ala	29	57	53	71
Val	50	76	66	80
Leu u. Isoleu ..	55	83	70	78
Ser	22	34	40	70
Thre	30	48	52	70
Asp	11	10	39	60
Glu	13	23	44	62
Hist	16	70	45	72
Lys	14	54	55	76
Arg	18	64	41	72
Tyr	53	59	59	80
Phe	58	84	71	79
Try	44	77	61	79
Pro	35	88	55	73
Cys	9	23	28	62
Met	50	77	61	80

Ein Wassergehalt von 3 % ergab befriedigende Trennung, während höhere Wassergehalte die R_f -Werte allzu nahe zusammenrücken lassen.

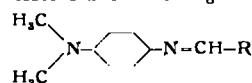
G. E. UTZINGER und F. REGENASS, Basel: *Die Trennung der Aldehyde von Ketonen.*

Neben der Abtrennung der Aldehyde und Ketone von Neutralteilen mit Hilfe der Reagenzien P und T von Girard und Sandulesco besteht ein Bedürfnis nach einem Reagens, welches Aldehyde direkt von Ketonen zu trennen vermag.

Aldehyde reagieren im allgemeinen leichter als Ketone. Die Kondensationsfähigkeit verschiedener Aldehyde ist jedoch unter dem Einfluß der Hydrolysegeschwindigkeit, der Polarität der Carbonyl-Gruppen, sterischer Hinderung und der Molekülgröße stark abgestuft. Die Abstufung ist derart, daß reaktionsfähige Ketone mit den meisten Carbonyl-Reagenzien leichter reagieren als träge Aldehyde.

Eine abgestufte Reihe für die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Carbonyl-Reagenzien ist nicht bekannt.

Aus der Literatur bekannte Substanzen, welche sich spezifisch mit Aldehyden zu Verbinden vermögen, sind Anilin und seine im Kern substituierten Derivate, sowie Phenylhydroxylamine nebst den kernsubstituierten Phenylhydroxylaminen. Erstere liefern mit Aldehyden die Azomethine oder Schiff'schen Basen, letztere die Nitrone. Für die Trennung von den Ketonen und andern in Äther oder Essigester löslichen Neutralstoffen soll das Reagens womöglich eine salzbildende funktionelle Gruppe, wie z. B. COOH tragen, damit die Mutterlaugen des Kondensationsproduktes mit den nicht kristallisierenden Anteilen in wässrige und ätherische Phase getrennt werden können. Von den leicht zugänglichen Derivaten dieser Stoffe erwies sich das N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin als das empfindlichste Reagens. Bedingt durch den starken mesomeren Effekt seiner Dimethylamino-Gruppe reagiert es erstens auch mit trägen Aldehyden leicht und



zweitens sind die Kondensationsprodukte – die Dimethyl-aminoanile – der meisten Aldehyde in 30proz. Essigsäure löslich, während sie von kalter verd. Mineralsäure hydrolysiert werden. Die Basizität und damit die erwünschte Löslichkeit der p-Dimethyl-aminoanile in verdünnter Essigsäure ist von den Substituenten abhängig. p-Nitrobenzaldehyd beispielsweise gibt ein in verdünnter Essigsäure unlösliches, dafür beinahe quantitativ kristallisierendes Anil. Alle Aldehyde mit keinen oder elektronenliefernden Substituenten geben in verd. Essigsäure lösliche Anile.

Die Dimethyl-aminoanile aromatischer Aldehyde kristallisieren sehr schön und eignen sich daher, nebst der Trennung von den Ketonen, vorzüglich zur Charakterisierung der aromatischen Aldehyde. Eine Tabelle mit Beispielen wird demnächst in den „Helvetica Chimica Acta“ publiziert werden. Gesättigte aliphatische Aldehyde geben mit Dimethyl-p-phenylendiamin kein einheitliches Reaktionsprodukt, doch läßt sich das schmierige Kondensat in 30proz. Essigsäure aufnehmen und somit ebenfalls von den Ketonen trennen. Alle Kondensate werden von kalter verd. Mineralsäure sehr schnell wieder in das Diamin und den Aldehyd hydrolysiert.

Zweckmäßig wird eine Lösung des Reagens unmittelbar vor Gebrauch aus p-Nitroso-dimethylanilin durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammonchlorid in wässrigem Alkohol zubereitet. Die Reduktion verläuft spontan und ist in wenigen Minuten beendet. Die Lösung des Reagenzes kann auch Zinkdoppelsalz des N,N-dimethyl-p-phenylendiamins enthalten, welches dann ein schwer lösliches Zinkdoppelsalz der Schiff'schen Base gibt. Solche Doppelsalze können einfach mit feuchtem Natriumsulfid zerlegt und die Schiff'schen Basen in Essigester aufgenommen werden.

Es ist noch zu erwähnen, daß sich die frisch bereitete farblose Lösung des N,N-Dimethyl-p-phenylendiamins sofort wieder blau färbt. Der gebildete Farbstoff (wahrscheinlich die Base von Wursters Rot) ist in der Lösung in untergeordneter Menge enthalten und stört die Reaktion nicht. Aus der Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel kann der blaue Farbstoff schon mit 10proz. Essigsäure herausgewaschen werden.

E. ZIEGLER, Graz: *Über das Verhalten p-substituierter Aniline gegenüber Diazonium-Verbindungen.*

Eine Eliminierung von Substituenten in Phenol-Derivaten durch Diazonium-Verbindungen tritt nur dann ein, wenn die durch Kerneffekte bedingte Lockerung der C-C-, C-Hg-, C-S- oder C-N-Bindung durch eine solche des β -ständigen Heteroatoms der Seitenkette unterstützt wird. An Stelle der Heteroatome können auch die phenolischen Hydroxyle über den elektronenleitenden aromatischen Kern wirken (E. Ziegler, Österr. Chem. Z. 53, 31 [1952]).

Gleiche Gesetzmäßigkeiten gelten bei p-subst. Anilinen (mit G. Slatzke). So zerfallen bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid folgende Anilin-Derivate in 4-Nitro-4'-dimethyl-amino-azobenzol und in eine dazugehörige zweite Komponente: p-Dimethylamino-benzhydrol, Michlersches-Hydrol, 4-Oxy-4'-

dimethylamino-diphenylmethan, Leukauramin, β,β -Bis-(dimethylamino-phenyl)-propan, die Leukobasen des Malachitgrüns, Kristallviolett und Furogrün, Bis-(dimethylamino-phenyl)-phthalid 4,4'-Bis-(dimethylamino)-diphenyl-acetonitril u. a. m.

Aus sterischen Gründen werden Leukocyanide des Malachitgrüns und Kristallviolett sowie 4,4'-Bis-(diäthylamino-phenyl)-phenyl-benzyl-methan nicht gespalten.

Farbsalze vom Bau des Malachitgrüns werden bei der Einwirkung von p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid in die entspr. Azo-Verbindungen und in p-Dimethylamino- (bzw. Diäthylamino)-benzophenon zerlegt, während Farbstoffe vom Typ des Kristallviolett unverändert bleiben. Für das unterschiedliche Verhalten der basischen Triphenylmethan-Farbstoffe wird die geringere bzw. stärkere Positivierung der Brücken-C-Atome verantwortlich gemacht.

Andersartig verhält sich das *Bindschedler-Grün*, das mit p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid ein Diphenyl-Derivat, das 4-(p-Nitrophenyl)-dimethylanilin, gibt.

K. KRATZL, J. KISSER, H. TSCHAMLER und E. WITTMANN, Wien: Über den qualitativen Nachweis der Verholzung.

Das polymere Lignin, welches aus Guajacylpropan-Einheiten aufgebaut ist, kann chemisch durch drei Abbaureaktionen (Oxydation, Hydrogenolyse, Äthanolyse), die zu einfachen, leicht identifizierbaren Substanzen führen, nachgewiesen werden. Der botanische Lignin-Nachweis beruht vorwiegend auf Holzfärbungen und Holzfarbreaktionen. Das Verschwinden der letzteren bei chemischer Vorbehandlung von Holz oder Brauns Nativlignin einerseits und Coniferylaldehyd als Modellschubstanz andererseits zeigte, daß für diese sehr verschiedenartigen Reaktionen, die Struktur eines α,β -ungesättigten Aldehydes die einfachste Erklärung bietet. Es werden die Sulfithandlung, die Oxydation und die katalytische Hydrierung mit PdO₂ bei Zimmertemperatur, wobei letztere vorwiegend zum Dihydroaldehyd führte, behandelt.

Bei der Umsetzung mit Diazomethan wird aus 4-Methylconiferylaldehyd der 4(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-pyrazolinaldehyd erhalten und dessen Konstitution durch Dehydrierung und Oxydation zu den entspr. Pyrazol-Derivaten sichergestellt. Damit wurde erstmalig eine Reaktionsfolge eines α,β -ungesättigten Aldehydes mit Diazomethan festgelegt.

Eine weitere rein physikalische Methode, um Lignin in der nativen Zellwand nachzuweisen, besteht in der Aufnahme der Ultrarotspektren, die erstmalig direkt an botanischen Schnitten (Tannen und Buchenholz, 4 μ dick) ausgeführt wurde und sehr scharfe Absorptionskurven ergab. Aus ihnen geht deutlich der aromatische Charakter des Lignins im Gegensatz zu den andersgearteten Spektren von Cellulose und deren Derivaten hervor.

am 1. April 1958

MARIA BRANDSTÄTTER, Innsbruck: *Spiralenwachstum organischer Verbindungen aus der Dampfphase.*

Beim Kristallisieren aus Dampf wurden an zahlreichen organischen Stoffen Wachstumsvorgänge in Form von Spiralen beobachtet, die sich kontinuierlich nach innen winden, während zugleich die Spiralfächen sich zentrifugal bewegen, so daß bei annähernd gleichbleibendem Zentrum der Spirale die Zahl der Schichten und damit die Höhe und Grundfläche des dabei gebildeten Kegels zunimmt.

Neben runden Spiralen wurden auch eckige beobachtet, die bei tieferer Sublimationstemperatur bevorzugt erscheinen. Aus ihrer gegenseitigen, gesetzmäßigen Orientierung ist zu ersehen, daß sie in Beziehung zur inneren Kristallstruktur stehen.

Die Höhe der Schichten verschiedener Spiralen desselben Präparates ist verschieden, vorläufige orientierende Messungen ergaben Schwankungen zwischen etwa 400 und 4000 Å.

Die Stoffe, an denen bisher Spiralenwachstum beobachtet wurde, sind:

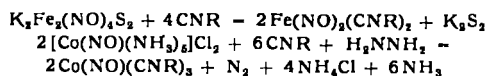
- 1) Campher-artige Verbindungen,
- 2) Verbindungen mit mehreren, größtenteils kondensierten Benzolkernen, denen flächenartiger Kristallhabitus eigen ist,
- 3) Einfache substituierte Benzole und aliphatische Verbindungen, die ebenfalls flächenhaft kristallisieren.

L. MALATESTA, Mailand: *Über komplexe Metall-isonitrile.*

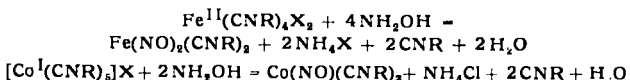
1) Co(I)-penta-isonitrilsalze. Die meisten Co(II)-Salze reagieren in alkoholischer Lösung mit den aromatischen Isonitrilen unter Reduktion und Bildung der sich vom einwertigen Kobalt ableitenden Salze des komplexen Kations $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^{+}$. Solche Salze sind leicht isolierbar, wenn das Anion groß ist; es wurden bisher Perchlorate, Chlorate, Jodide und Nitrate erhalten: sie sind kristallin, gelb oder braun, in Alkohol und in den polaren Lösungsmitteln löslich, dissoziieren, sind diamagnetisch und unbegrenzt luftbeständig.

Die Co(II)-isonitril-Komplexe sind dagegen nur in einzelnen Fällen stabil, wie z. B. alle Jodide und einige Perchlorate, und zwar jene mit Phenyl- und p- und o-Toluisonitrilen. Dijodide $\text{Co}(\text{CNR})_5\text{J}_2$ gehen in einem milden Reduktionsmittel in $[\text{Co}(\text{CNR})_5]\text{J}$ über; Diperchlorate $[\text{Co}(\text{CNR})_5](\text{ClO}_4)_2$, sie stellen das erste Beispiel eines Durchdringungskomplexes des zweiwertigen pentakooridierten Kobalts dar, gehen durch leichte Erwärmung in Co(I)-penta-isonitrilperchlorat über.

2) Kobalt- und Eisen-nitrosyl-isonitrilo-Verbindungen. Die Eisen- und Kobalt-nitrosyl-carbonyle, $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ und $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$, reagieren mit den aromatischen Isonitrilen, CNR, indem sie Verbindungen mit partieller Substitution des CO bilden. Die vollständig substituierten Produkte erhält man dagegen direkt aus den Nitrosylsalzen der Metalle und den Isonitrilen, z. B. durch die Reaktionen:



und durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung auf die Isonitrilkomplexe von CoI und FeII:



Die Eisen- und Kobalt-nitrosyl-isonitrile sind kristalline, in organischen Lösungsmitteln lösliche, luftbeständige und diamagnetische Substanzen.

R. KLEMENT und O. KOCH, München: *Darstellung der Amido-Derivate der Phosphorsäure aus POCl_3 und NH_3 .* (Vorgetr. von R. Klement, Regensburg).

Phosphoroxotriamid $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ entsteht leicht aus OPCl_3 und NH_3 , wenn beide Verbindungen in CHCl_3 gelöst und die Lösungen unter Kühlung bei -10°C gemischt werden. Zur Entfernung des gleichzeitig gebildeten Ammoniumchlorids wird das Reaktionsprodukt nach seiner Isolierung mit Diäthylamin behandelt. Das hierbei neben entweichendem NH_3 entstehende Diäthylammoniumchlorid kann in CHCl_3 gelöst werden, so daß das Triamid zurückbleibt. Zur Reinigung wird es aus heißem Methanol umkristallisiert. Die Molekulargewichtsbestimmung weist eindeutig auf die Formel $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$, die durch Analysen bestätigt wird. Die wässrige Lösung leitet den elektrischen Strom praktisch nicht, und sie reagiert fast neutral. Mit $\text{Hg}(\text{II})$ -salz entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag. Mit methanolischer AgNO_3 -Lösung bildet die methanolische Lösung des Triamids einen seidenglanzenden, kristallinen Niederschlag des Komplexsalzes $[\text{Ag}(\text{OP}(\text{NH}_2)_3)]\text{NO}_3$. An trockener Luft bis etwa 70°C beständig. Bei höherer Temperatur tritt NH_3 -Abspaltung unter Bildung kompliziert gebauter, in Wasser unlöslicher Substanzen ein, und bei etwa 600°C entsteht $(\text{OPN})_n$. Beim Liegen an feuchter Luft riecht das Triamid nach NH_3 . Nach etwa 4 Wochen hat sich dann quantitativ Ammoniumhydrogenamido-phosphat $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ gebildet. Beim Erwärmen mit verd. NaOH entsteht das Na-salz der Diamido-phosphorsäure $\text{NaPO}_3(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die daraus mit Essigsäure frei gemacht und isoliert werden kann.

Es ist also möglich, auf einfache Weise alle drei Amido-Derivate der Phosphorsäure aus den Ausgangsstoffen OPCl_3 und NH_3 zu gewinnen, im Gegensatz zu den bisherigen Wegen über die Phenylester. Die Ausbeute an Triamid beträgt etwa 80 %. Die Ausbeute an Ammoniumhydrogenamido-phosphat aus Triamid ist praktisch 100 %, die Ausbeute an Diamidophosphorsäure ebenfalls sehr gut. (Die Verfahren sind zum DBP. angem.).

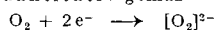
Schiff²⁸⁾ hat ein „Phosphoroxotriamid“ beschrieben, das er durch Einleiten von NH_3 in OPCl_3 erhalten hat. Dieser Stoff wird als in Wasser unlöslich beschrieben. Es kann sich gewiß nicht um das hier behandelte monomolekulare echte Triamid der Phosphorsäure handeln. Die Untersuchung der Schiff'schen Verbindung steht noch aus.

R. NAST, München: *Über eine quantitative Reduktion von Sauerstoff zur Peroxyd-Stufe durch Hydroxylamin (mit Kl. Vester und H. Lewinsky).*

Im Rahmen von Untersuchungen über die Oxydation von Hydroxylamin wurde festgestellt, daß eine Lösung von Hydroxylamin in 3proz. äthanolischer Natronlauge gasförmigen Sauerstoff absorbiert, wobei im Verlauf der Reaktion beträchtliche Mengen von reinem $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ausfallen. Durch quantitative Bestimmung aller gebildeten Oxydationsprodukte (N_2 , N_2O , $[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{NO}_2]^-$, $[\text{NO}_3]^-$) einerseits und des absorbierten Sauerstoffs andererseits konnte gezeigt werden, daß diese Umsetzung zu den

²⁸⁾ H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. 101, 300 [1857].

wenigen bisher bekannt gewordenen Reaktionen gehört, in deren Verlauf Sauerstoff quantitativ gemäß

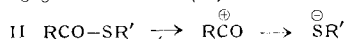


zu Peroxyd reduziert wird. Als intermediär auftretendes Oxydationsprodukt des Hydroxylamins ließ sich ferner Nitroxyl nachweisen.

Die Peroxyd-Bildung aus Sauerstoff scheint typisch für das Reduktionsmittel Hydroxylamin zu sein, denn es konnte gezeigt werden, daß Hydrazin unter gleichen Versuchsbedingungen nicht zu einer analogen Peroxyd-Bildung befähigt ist. Dieses wird wohl quantitativ zu Stickstoff und Nitrit oxydiert, die Reduktion des Sauerstoffs führt jedoch in gewohnter Weise zur Oxydationsstufe -2.

R. SCHWYZER, Zürich: *Amid- und Peptid-Synthesen in verdünnter, wäßriger Lösung.*

Die Reaktion zwischen (+)-S-Benzoyl-pantethein (I)²⁹ und I $\text{HOC}(\text{CH}_2)_2\text{CHOHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{S-COC}_6\text{H}_5$ Glycin in wäßriger Lösung, welche zu Pantethein und Hippursäure führt, ist ein nur unbefriedigendes Modell der biologischen Hippursäure-Synthese. Sie verläuft bei $\text{pH} = 9$ und bei einer Konzentration der Reaktionsteilnehmer von 1-m zu etwa 25 %; bei niedrigeren Konzentrationen und niedrigeren pH -Werten, wo die Verseifung des Thioesters nicht mehr ins Gewicht fällt, entstehen nur Spuren von Hippursäure. Nun ist es möglich, mittels konstitutioneller Einflüsse, welche die Polarisierbarkeit der CO-S-Bindung im angegebenen Sinne (II) beeinflussen, die Reaktion



mit Aminen stark zu aktivieren³⁰. Offenbar wirken die Acylasen bei der Enzymreaktion in ähnlicher Weise, aber extramolekular, auf die CO-S-Bindung der Acyl-Derivate des Coenzym A ein, wodurch die Aktivierungsenergie für die Acyl-Übertragung herabgesetzt wird. Es ist nun gelungen, diese angenommene Reaktionsweise der Acylasen modellmäßig nachzuahmen. Silber-Ionen aktivieren die CO-S-Bindung des (+)-S-Benzoyl-pantetheins derart, daß schon in $1/10\text{-m}$ wäßriger Lösung bei pH -Werten von 4 bis 8 hohe Ausbeuten an Hippursäure erzielt werden können (Ausbeutemaximum bei pH ca. 7). Vermutlich verläuft die Reaktion über einen Silberkomplex, in welchem das Silber ein freies Elektronenpaar des Schwefels beansprucht und damit die Polarisierbarkeit der CO-S-Bindung gegen den Schwefel hin erleichtert. Ähnliche Reaktionen ließen sich auch verwenden, um in verd. wäßriger Lösung Peptide zu synthetisieren.

C. H. EUGSTER, Zürich: *Über synthetische Carotinoide.*

Im Zusammenhang mit dem Problem der natürlichen cis-trans-isomeren Carotinoide wurden durch partielle Reduktion von Acetylen-Bindungen verschiedene Carotinoid-Farbstoffe mit bestimmter Lage der cis-Doppelbindung hergestellt. Es ergaben sich wertvolle Beziehungen zwischen Konstitution, Konfiguration und Absorptionsspektren. Auf bisherige Theorien der cis-trans-Isomerie bei Carotinoiden wurde eingegangen.

G. HÖSCHELE, Stuttgart: *Chlorzink-Reaktionen in der Kohlenhydratreihe.*

Die Reaktionsweise des Zinkchlorids beim Umsatz mit acetylierten Zuckern in der Schmelze läßt sich nach vier Reaktionstypen gliedern:

Kondensation	Tetra-acetylmonosen mit freiem Lactolhydroxyl	→ Gemisch isomerer Octa-acetyldisaccharide vom Trehalose-Typus (30 proz. Kond.)
Umlagerung	β -Pentacetylaldosen Pentacetylketosen mit Ringstruktur	→ α -Pentacetylaldosen (60% Ausb.) → Pentacetylketosen mit Keto-Struktur (20–25% Ausb.)
Anhydridbildung	Tetra-acetylmonosen mit freier 6-Stellung Acetylierte 6-Trityläther	→ 1,6-Anhydro-tri-acetylmonosen (35% Ausb.)
Acetylwanderung	2,3,4-Tri-acetyl- α -methylglucosid 1,2,3,4-Tetra-acetyl- β -D-glucose (in Aceton)	→ 2,3,6-Tri-acetyl- α -methylglucosid → 1,2,3,6-Tetra-acetyl- β -D-glucose (32% Ausb.)

Bei thermischer Kondensation von Tetra-acetyl- β -D-glucose resultiert mit 10% Ausbeute Octa-acetyl- β , β , β -trehalose, die aus dem Gemisch der isomeren Trehalose-acetate kristallisiert. In der Galactose-Reihe erhält man auf diese Weise die seither unbekannte Octa-acetyl- α , α -galacto-biose (Fp 227 °C, $[\alpha]_D^{20} = +185^\circ$ (CHCl_3)). Damit wurde erstmalig ein nicht reduzierendes Disaccharid mit α , α -Konfiguration durch Synthese dargestellt.

Es wurde eine neue präparative Methode zur Darstellung von Triacetyl-laevoglucosan aus 6-Trityl-tetra-acetyl- β -D-glucose durch Umsetzung mit Zinkchlorid in der Schmelze ausgearbeitet (Ausbeute: 35%). Erstmalig konnte gezeigt werden, daß Acetyl-Wanderung auch unter Einfluß von Komplexbildnern wie Zinkchlorid, Berylliumchlorid oder Eisen(III)-chlorid eintritt.

²⁹) R. Schwyzer, *Helv. Chim. Acta* 35, 1903 [1952].

³⁰) R. Schwyzer, ebenda 36, 414 [1953].

F. WILLE, München: *Neue Reaktionen des Propargylaldehydes.*

Vinylhomologe Säurechloride der Formel R-CO-CH=CH-Cl reagieren unter den Bedingungen der Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Aromaten.

Das niederste Glied der Fettsäurereihe, das β -Chloracrolein, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in verd. Lösungen von Propargylaldehyd neben dem β , β -Dichlor-propionaldehyd. Die so erhaltenen Lösungen setzen sich mit dem als Verdünnungsmittel verwendeten Aromaten in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu β -substituierten Acroleinen um. Dargestellt wurden der p-Methyl-zimtaldehyd, zwei Dimethyl-zimtaldehyde und der 2,4,6-Trimethyl-zimtaldehyd.

Die Addition von Äthylmercaptopan an Propargylaldehyd verläuft außerordentlich langsam bei Zimmertemperatur. Es entsteht das β -Äthylmercaptopan. Sehr rasch erfolgt die Umsetzung von Natriumthiosulfat mit salzsauren wäßrigen Lösungen von Propargylaldehyd. Man isoliert das *Bunte* Salz $\text{NaO}_3\text{S-S-CO-CH=CH-CHO}$ und das Diacroleinylsulfid HC-C-S-C-CHO O H H H .

Thioharnstoffe der allgemeinen Formel R-N-C-N-R' H S H setzen sich mit Propargylaldehyd oder Butinon um zu Diacroleinylsulfid bzw. Di-acetylvinyl-sulfid und den entsprechenden Carbodiimiden.

A. ROEDIG, Würzburg: *Über Polychlor-hexatriene.*

Es wird über mit G. Voss und K. Kiepert ausgeführte Versuche zur Darstellung und Reaktionsweise von α - und β -Perchlor-hexatrien-(1,3,5) (α -flüssig I, β -Fp 72 °C, II)³¹, 1,1',2,5,6,6'-Hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (Fp 99°) III sowie von 1,1',2,4,5,6,6'-Heptachlor-hexatrien-(1,3,5) (Fp 55 °C) IV berichtet.

Das aus asym. Heptachlor-propan mit Al in Äther erhaltliche III³² ist identisch mit dem von H. J. Prins als 1,2,4,5,6,6'- oder 1,2,3,5,6,6'-Hexachlor-hexatrien-(1,3,5) beschriebenen Produkt³³.

Zum Beweis der Konstitution von III werden angeführt: 1) die Reduktion mit Zn in Alkohol zum Di-äthynyl-äthylen und dessen Überführung in ein Hexabrom-additionsprodukt (Fp 178 °C). 2) die Chlorierung zu Dodekachlor-hexan (Fp 108 °C). 3) die Ozonspaltung zu Trichloracrylsäure und Trichloracrolein. 4) die Hydrolyse zu α , α' -Dichlormuconsäure.

Die $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Bindung von III ist in ihrer Aktivität weitgehend „geschwächt“. Die üblichen Äthylen-Reaktionen verlaufen fast sämtlich negativ. Mit Brom ist nur ein Monobrom-Substitutionsprodukt (Fp 130 °C) erhältlich. Die Unterschiede zwischen der $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Bindung und den $\text{CCl}_2=\text{CCl}$ -Bindungen von III sind „verwischt“.

Zur Darstellung von IV wird 1,2,3,4,5,5',6,6'-Oktachlor-hexen-(1) chloriert zum 1,1',2,2',3,4,5,5',6,6'-Dekachlor-hexan (Fp 143 °C) und dieses mit alkohol. KOH behandelt.

Aus den UV-Absorptionsspektren der Polychlor-hexatriene und aus Stuart-Briegleb-Modellen wird auf eine erhebliche sterische Konjugationsbehinderung von I, II und in geringerem Maße auch von IV geschlossen. Gegenüber dem ebenen, normal konjugierten III (λ_{max} 290–320 m μ) ist die Lichtabsorption der sterisch gehinderten Perchlor-hexatriene I und II (λ_{max} 225 m μ) bedeutend kurzwelliger.

R. RIEMSCHEIDER und G. KOH, Berlin: β , β , β -Trichlor- α , α -bis-[2-oxy- bzw. 2-methoxy-3,5-dichlor-phenyl]-äthane (vorgelegt von R. Riemschneider).

Die DDT-Analoga β , β , β -Trichlor- α , α -bis-[2-oxy-3,5-dichlor-phenyl]-äthan (I) und β , β , β -Trichlor- α , α -bis-[2-methoxy-3,5-dichlor-phenyl]-äthan (II) interessieren uns sowohl im Rahmen stereochemischer als auch toxikologischer Untersuchungen: II existiert nach Betrachtungen an Stuart-Modellen in mehreren Konfigurationen. Die I zugeschriebene kontakt-insektizide Wirksamkeit war wegen seiner Molekülgröße sowie der Art, Zahl und Stellung der auxokontakten Gruppen im Kontaktophoren: β , β , β -Trichlor- α , α -bis-phenyl-äthan in Zweifel zu ziehen.

Ergebnisse: II, Fp 154 °C (aus I und Diazomethan) und II, Fp 160 °C (aus 2,4-Dichlor-anisol und Chloral mittels Baeyer-Kondensation) konnten als Stereoisomere identifiziert werden. Die beiden II-Isomeren ließen sich in Übereinstimmung mit den Modellbetrachtungen³⁴ in verschiedene Äthylen-Verbindungen

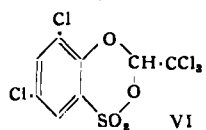
³¹) A. Roedig, diese Ztschr. 64, 566 [1952], Liebigs Ann. Chem. 580, 24 [1953].

³²) A. Roedig, *Experientia* 4, 305 [1948].

³³) H. J. Prins, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 68, 217 [1949].

³⁴) Gemeinsam mit H.-D. Otto.

überführen: β, β -Dichlor- α, α -bis-[2-methoxy-3,5-dichlor-phenyl]-äthylen, Fp 166° [bzw. 157 °C. ~ Weder die beiden II-Isomeren noch das aus 2 Mol 2,4-Dichlor-phenol (III) und 1 Mol Chloral (IV) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure hergestellte I, Fp 187 °C zeigten in Petrischalentesten gegen *Calandra*, *Musca*, *Acanthoscelides*, *Drosophila* und andere Tertiäre Wirksamkeit, womit die über die kontakt-insektiziden Eigenschaften von I angestellten Überlegungen bestätigt wurden. Das im entomologischen Schrifttum als I bezeichnete Präparat (Herstellung nicht angegeben) hatte vermutlich eine andere Zusammensetzung. Für den Fall, daß das sog. „I“ aus III und IV unter Verwendung von H_2SO_4 als Kondensationsmittel synthetisiert worden ist, prüften wir auch das (aus 1 Mol III und 2 Mol IV erhaltliche) 6,8-Dichlor-2,4-bis-[trichlor-methyl]-1,3-benzodioxan (V) und das Kondensationsprodukt VI auf kontakt-insektizide Wirksamkeit. V, Fp 122 °C, und VI, Fp 118 °C erwiesen sich jedoch ebenso wie das aus I gewonnene 2,4,5,7-Tetrachlor-9-trichlormethyl-xanthen als unwirksam.



W. STUMPF, Heidelberg: Chlorierungsprodukte des Dioxans, eine neue Gruppe von Insektiziden.

Unter sehr milden Bedingungen gelingt es im 1,4-Dioxan über das sehr labile 2,5-Dichlordioxan der Reihe nach alle Wasserstoff-Atome durch Chlor-Atome zu ersetzen. Neben viel flüssigen Isomeren werden eine Reihe gut kristallisierender isomerer Tetra-, Hexa- und Hepta-chlor-dioxane erhalten. Ein symmetrisches Tetrachlordioxan mit Fp 101 °C und ein Hexachlordioxan mit Fp 92 °C entstehen mit je etwa 25 % Ausbeute; ein zweites Hexachlordioxan mit Fp 84 °C zeigt mit dem bei 92° schmelzenden Isomeren starke Schmelzpunktsdepression. Bei 30–40 °C erhält man bei gewöhnlichem Druck in über 80 % Ausbeute Hepta-chlor-dioxan, Fp 56 °C. Ein zweites Isomeres mit Fp 123 °C wurde in geringer Menge erhalten. Die weitere Chlorierung führt zu dem sehr gut kristallisierenden Oktachlordioxan, Fp 108 °C. Der Mechanismus der Chlorierung unterscheidet sich grundsätzlich von der Chlorierung aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe, da er mit größter Wahrscheinlichkeit über Oxonium-Verbindungen und nicht über Radikale verläuft. Dafür spricht die glatte Bildung von 2,3-Dichlordioxan bei 90 °C in 68 % Ausbeute und die Bildung von 2,5-Dichlordioxan in etwa 35 % Ausbeute bei –35 °C. Bei der Anwendung von Jod als Katalysator der Chlorierung bei 90 °C wirkt Jodtrichlorid als Chlor-Überträger, ohne die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, unter Steigerung der Ausbeute auf 94 %.

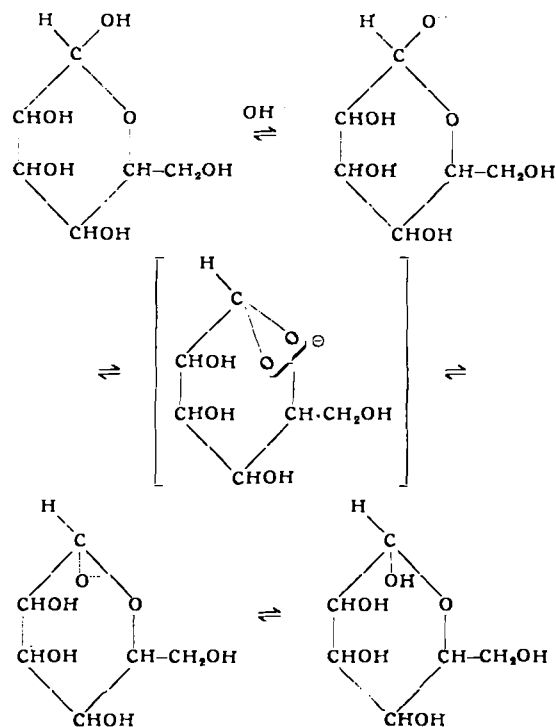
Während das Mono- und die beiden Dichlordioxane als α -Chlor-äther sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und teilweise spontan Chlorwasserstoff abspalten, sind die höher chlorierten Dioxane äußerst stabil (Campher-ähnlicher Geruch) und vom Tetrachlordioxan an sogar mit Wasserdampf destillierbar. Heptachlordioxan löst sich farblos in konz. Schwefelsäure und spaltet darin erst nach Erhitzen auf 150 °C ganz allmählich Chlorwasserstoff ab, ohne die Säure zu verfärben. In der Kälte ist es gegen konz. Schwefelsäure und Kaliumpermanganat stabil. Kochen mit wäßrigen Säuren und Alkalien oder mit wäßrig-alkoholischer Silbernitrat-Lösung ist unwirksam. Alle chlorierten Dioxane sind Insektizide. Am wirksamsten sind Hepta- und Oktachlordioxan, die fast so wirksam sind wie DDT bei sehr geringer Toxizität gegenüber der Ratte. Ihre Wirkung setzt erheblich schneller ein als bei DDT und γ -Hexachlorcyclohexan. Da nach etwa 35 Generationen Insekten gegen bisher angewandte Insektizide durch Mutation resistent werden, können die Präparate u.U. technisch wichtig werden.

F. PETUELY, Graz: Zur Theorie der Mutarotation der Zucker.

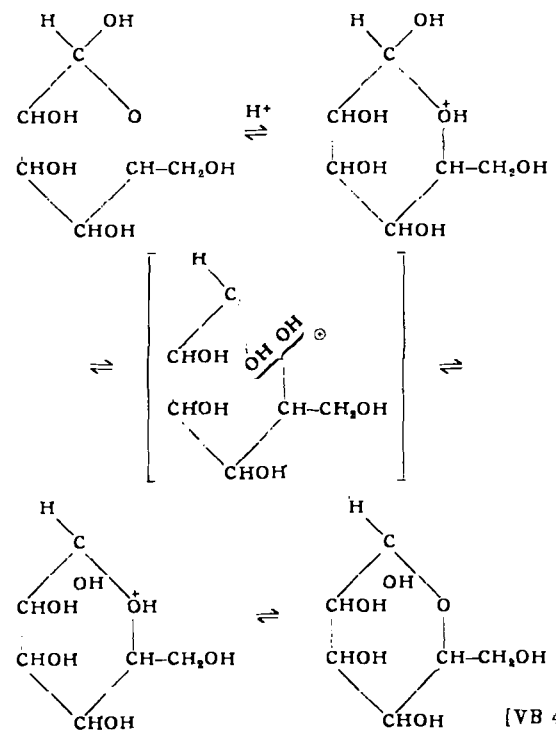
Allgemein wird angenommen, daß die Mutarotation der Zucker eine Ring-Kettendesmotropie darstellt und die hierbei auftretende offenkettige Carbonyl-Form für viele Reaktionen dieser Substanzen verantwortlich sei. Der Konfigurationswechsel wird durch Wasserstoffionen und auch Hydroxylionen katalysiert. Besonders in alkalischem Milieu ist die Geschwindigkeit der Mutarotation äußerst groß und kommt einer Ionenreaktion nahezu gleich. In den letzten Jahren wurde nachgewiesen, bzw. wurden Versuche angestellt die zeigen, daß Umsetzungen, wie die Brom-Oxydation und auch die Cyanhydrin-Bildung, offensichtlich nicht über die freie Carbonyl-Form verlaufen. Eigene Versuche über die Enolatisierungsgeschwindigkeit von Dioxaceton, Osonen³⁵⁾ und Couchen vom Typ der 2-Keto-gluconsäure, sowie Angaben von Couch und Pigman³⁶⁾ über die Inosose zeigen, daß freie Carbonyl-Gruppen in der Zuckerreihe sehr rasch enolatisieren und daß die äußerst

geringe Enolatisierungsgeschwindigkeit der Aldosen und Ketosen nur durch langsame Öffnung des Acetal-Ringes erklärt werden kann. Eigene Oson-Versuche beweisen, daß beim Glukoson die Enolatisierung der Keto-Gruppe, die in der Molekel teilweise frei vorliegt, wesentlich rascher verläuft als die Öffnung des Acetal-Ringes am aldehydischen C-Atom 1, daß also diese Ringöffnung nicht mit der im gleichen Medium unmeßbar rasch verlaufenden Mutarotation identisch sein kann. Eine ähnliche Festigkeit des Acetal-Ringes hat schon Reichstein für die 2-Keto-gulonsäure vermutet.

Da also die Mutarotation nicht mit einer Öffnung des Acetal-ringes identisch sein kann, wird versucht für die Mutarotation eine Erklärung zu finden, die den bisherigen Ergebnissen entspricht. Es wird in alkalischem Milieu der Konfigurationswechsel am glycosidischen C-Atom nach Bildung des Glykosations durch eine Drehung dieses Atoms um etwa einen Valenzwinkel erklärt, wobei entspr. den folgenden Formeln ein „transition state“ durchlaufen wird.



Der entsprechende Vorgang bei der durch H-Ionen katalysierten Mutarotation ist:



[VB 460]

³⁵⁾ F. Petuely, Mh. Chemie 83, 765 [1952].

³⁶⁾ D. H. Couch u. W. Pigman, Analyt. Chemistry 24, 1364 [1952].