

Nordwestdeutsche Chemie-Dozententagung

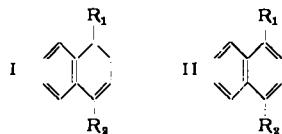
Aachen, 1.-2. Mai 1958

am 1. Mai 1958

WILHELM TREIBS, Leipzig: Über durch anorganische Persäuren katalysierte Oxydationen (gemeinsam mit G. Franke, G. Leichenring und H. Röder).

Die Peroxyde bzw. Peroxysäuren des Chroms, Molybdäns, Wolframs und besonders des Vanadins katalysieren bereits in sehr geringen Mengen die Übertragung des aktiven Sauerstoffs des Wasserstoffperoxyds, wobei aus Cycloolefinen α , β -ungesättigte Ketone und aus Hydroaromaten Ketone entstehen. Die Oxydation ist eine Zwischenstoffkatalyse. Sie verläuft wahrscheinlich über eine esterartige, labile, peroxydische Verbindung, die spontan in Keton und Säure zerfällt, worauf die Säure durch H_2O_2 erneut in die Peroxy-Form übergeführt wird. Aus Cyclohexen wird Cyclohexanon, aus Tetralin α -Tetralon, aus Hydrinden α -Hydrinden, aus Tetrahydro-acenaphthen Tetrahydro-acenaphthenon, aus Octracen Octracenon erhalten. Das Verfahren ist anderen Verfahren zur Darstellung der gleichen Ketone überlegen.

Eine zweite Keto-Gruppe konnte in di- und tricyclische Hydroaromaten, wie Tetralin und Octracen, nicht eingeführt werden. Wurden die Ketone nach Grignard umgesetzt und die durch Wasserabspaltung entstandenen Doppelbindungen hydriert, so ließ sich durch katalysierte H_2O_2 -Oxydation wiederum eine Keto-Gruppe einführen. Diese konnte erneut mit Grignard-Reagens umgesetzt werden. Aus Tetralin konnten so 1,4-Dialkyl-dialine I und hieraus durch Dehydrierung 1,4-Dialkyl-naphthaline II, aus Octracen bisher Dialkyl-hexahydroanthracene und durch deren Dehydrierung Dialkyl-anthracene gewonnen werden.



J. GOERDELER, Bonn: Über die Diazotierbarkeit des 1,2,4-Thiodiazol-Systems.

Es wurde gefunden, daß Amine des 1,2,4-Thiodiazols mit salpetriger Säure recht beständige Nitrosamine ergeben. Es handelt sich um schwache Säuren, die mit Diazomethan reagieren. Da hierbei die Methyl-Gruppe an den Stickstoff gebunden wird, ist eine Diazohydroxyd-Struktur der Ausgangsstoffe nicht anzunehmen, auch spricht das Kupplungsunvermögen der methylierten Verbindungen dagegen.

Die Nitrosamine reagieren in organischen Lösungsmitteln mit sich selbst unter Abspaltung von salpetriger Säure. Hierbei bilden sich stabile, gelbe Triazene, die jedoch, anders als z. B. Diazoaminobenzol, mit Phenol nicht in Azo-Verbindungen übergehen.

Unter der Einwirkung von starken Säuren zerfallen die Nitrosamine langsam unter Abspaltung von Stickstoff und nitrosen Gasen. Gleichzeitig gewinnen sie das Vermögen, mit geeigneten Partnern Azofarbstoffe zu bilden. Die Kupplungsenergie ist sehr beachtlich, daher war es möglich, auch von einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen wohldefinierte, kristalline Farbstoffe zu erhalten. Für solche Zwecke können Diazotierung und Kupplung auch ohne Zwischenisolierung in starker Schwefelsäure oder Phosphorsäure vorgenommen werden.

W. RIED, Frankfurt/M.: Synthese einiger heterocyclisch substituierter α -Aminosäuren und α -Iminosäure-ester (mit H. Schiller).

Chinolyl(2)-, Chinoxalyl(2)-, Benzthiazolyl(2)- und Benzoxazolyl(2)-brenztrauben-oximino-ester werden der katalytischen Druckhydrierung unterworfen. Bei Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator werden als Hauptprodukte die entspr. β -heterocyclisch substituierten α -Alanin-ester bzw. Diketopiperazine erhalten (bei 70 atm und 60 °C). Neben Chinolyl(2)-alaninester entsteht unter den Reaktionsbedingungen noch ein hydrierter α -Aminosäureester, dem auf Grund papierchromatographischer Untersuchungen und Abbaureaktionen die Konstitution des 1,2,3,4-Tetrahydro-chinolyl(2)-alaninesters zuerkannt wird. Chinoxazolyl(2)-alanin ist nur über das reichlich entstehende Diketopiperazin zu erhalten. Benzthiazolyl(2)-alaninester entsteht neben sehr wenig Diketopiperazin. Benzoxazolyl-alaninester kann durch Druckhydrierung aus Oximinoester nicht erhalten werden.

Die heterocyclischen Alaninester bzw. die Diketopiperazine lassen sich mittels Alkalien in die freien Aminosäuren umwandeln. Im Papierchromatogramm werden die R_F -Werte der neuen Aminosäuren ermittelt.

Mit Raney-Cobalt als Katalysator entstehen bei Drucken von 130 atm und 80 °C überraschenderweise vornehmlich β -heterocyclisch substituierte α -Imino-propionester, deren Konstitution folgendermaßen gesichert wird: Sowohl bei der alkalischen wie auch bei der sauren Verseifung entstehen α -Ketosäuren, bei der Hydrierung mit Raney-Nickel unter Druck die entspr. Alaninester. Benzoxazolyl-brenztrauben-oximinoester wird in Benzoxazolyl- α -imino-propionsäureester umgewandelt; dieser läßt sich jedoch nicht zum Alaninester hydrieren. Auch bei der Verseifung des Iminoesters wird nicht die entspr. α -Ketosäure erhalten, da diese, wie bereits Borsche und Mitarbeiter gefunden haben, sehr unbeständig ist.

A. SCHÖBERL, Hannover: Über eine neue Synthese von Sulfoniumsalzen¹⁾.

Eine systematische Überprüfung der Addition von Mercapto-carbonsäuren an ungesättigte Säuren ergab, daß bei α , β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen die Doppelbindung durch den benachbarten Substituenten so beeinflusst wird, daß unter radikalischen und kryptoionischen Bedingungen stets bevorzugt das β -Additionsprodukt entsteht. Die Regel von Markownikoff ist hier nicht anwendbar. Jedoch gelang es in einigen Fällen, die Polarisation der Doppelbindung unter kryptoionischen Bedingungen so zu verändern, daß neben dem β -Additionsprodukt auch eine geringe Bildung von α -Additionsprodukt auftrat. Die C-CH₃-Bestimmungsmethode mit Chromschwefelsäure nach Kuhn und L'Orsa, deren Anwendungsbereich erweitert wurde, ließ sich dabei zur Identifizierung von gebildeten isomeren Thioäther-dicarbon-säuren – entstanden durch α -Addition des RS-Restes – verwenden. Nach dieser Methode können auch C-CH₃-Gruppen in Aminosäuren (z. B. Threonin) quantitativ bestimmt werden.

Als bei dem vorliegenden Reaktionstyp in Gegenwart erheblicher Mengen von Halogenwasserstoffsäuren gearbeitet wurde, gelang die Ausarbeitung einer neuen, mit guter Ausbeute verlaufenden Synthese von Sulfoniumsalzen. Das Prinzip dieser Synthese beruht darauf, ungesättigte Säuren in Gegenwart von Halogenwasserstoffen an Sulfide anzulagern. Hierbei ist es nicht notwendig, von den Sulfiden auszugehen, diese können sich vielmehr auch erst während der Reaktion (ungesättigte Säure + Thiol) bilden. Die Synthese, nach der bisher nicht zugängliche Sulfoniumsalze erhalten wurden, verläuft nicht über eine intermediäre Bildung von Halogenfettsäure. Manche der so dargestellten Sulfoniumsalze mit COOH-Gruppen ergaben bei der thermischen Spaltung die Umkehr ihrer Synthese. Synthese und Spaltung dieser Verbindungsklasse sind auch von Interesse in Bezug auf das von Challenger und Simpson²⁾ aus Meeresalgen isolierte Dimethyl-propiothetinsalz.

H. SCHEIBLER, Berlin-Charlottenburg: Die Thiophenisolierung der Sulfanilsäure, des Sulfanilamids und seiner Derivate (gemeinsam mit K. Falk).

Da man annehmen kann, daß den p-Verbindungen in der Benzol-Reihe die 2,5-Disubstitutionsprodukte des Thiophens entsprechen, wurden Versuche zur Darstellung von 2-Aminothiophen-5-sulfonsäure angestellt. Bereits 1944 war gemeinsam mit E. Keintzel 2-Amino-thiophen-3,5-disulfonsäure erhalten worden. Es sind nun die Versuchsbedingungen ausgearbeitet worden, unter denen bei der Sulfonierung von Acetthiophenid kristallisierte farblose 2-Acetaminothiophen-5-sulfonsäure erhalten wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung wird die Acetyl-Gruppe unter Bildung von Essigester abgespalten und amorphe 2-Aminothiophen-5-sulfonsäure scheidet sich aus, die im Gegensatz zur Sulfanilsäure in Wasser leicht löslich ist. Aus der Zusammensetzung des Bariumsalzes kann geschlossen werden, daß 2-Amino-thiophen-5-sulfonsäure in einer durch Salzbildung aus 2-Molekülen gebildeten dimeren Form vorliegt. 2-Acetaminothiophen-5-sulfochlorid entsteht bei der Einwirkung

¹⁾ Vgl. Dissertat. Gisela Lange, TH. Hannover 1953.

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 1591.

von PCl_5 auf die freie Sulfonsäure gelöst in Acetylchlorid (Fp 139–141 °C unter Zers. aus Benzol). Durch Umsetzung mit Ammoniak, Anilin und 2-Aminopyridin wurden erhalten 2-Acetaminothiophen-5-sulfonamid, farblose Nadeln aus heißem Wasser Fp 212–214 °C unter Zers. 2-Acetaminothiophen-5-sulfanilid, farblose Nadeln aus verd. Alkohol, Fp 218–220 °C unter Zers. und 2-Acetaminothiophen-5-sulfon-2'-aminopyridin, farblose Blättchen aus Aceton, Fp 243,5–245,5 °C unter Zers.

Aus dem Sulfochlorid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wird 2-Acetaminothiophen-5-sulfonsäureäthylester, farblose Nadeln aus Benzol Fp 106–108 °C gebildet.

Die Abspaltung der Acetyl-Gruppen stößt auf Schwierigkeiten, da beim Versuch der sauren und alkalischen Verseifung der Thiophen-Ring angegriffen wird.

ALFRED TREIBS, München: *Synthesen in der Pyrrol-Reihe.*

tert.-Butyl-acetessigester ist durch Addition von tert.-Butanol an Diketen leicht zugänglich. Er läßt sich ebenso wie der Äthylester allgemein zu Synthesen verwenden und mit seiner Hilfe gelangt man zu Pyrrol-carbonsäureestern, die leicht spaltbare tert.-Butyl-Gruppe tragen. Durch katalytische Zersetzung und gleichzeitige Decarboxylierung kann die Estergruppe in einer Operation eliminiert werden. Pyrrole, die nur durch schwierige Partialverseifungen der Äthylester zugänglich waren, sind damit bequem zugänglich und auch in Fällen, wo die Partialverseifung versagt, gelangt man zum Ziel.

In Pyrrole der verschiedensten Art lassen sich mit Hilfe von Harnstoffchlorid Carbonsäureamid-Gruppen allgemein in α - und β -Stellung des Pyrrol-Kerns einführen, während mit den bekannten Methoden fast ausschließlich eine Besetzung der α -Stellung möglich war. Acrylsäure und Acrylsäureester können ganz allgemein an die α -Stellung des Pyrrol-Kerns angelagert werden.

A. DORNOW, Hannover: *Zur Strukturspezifität des Thiamins (Vitamin B_1).*

Die Synthese des Thiamins aus den heterocyclischen Komponenten wird durch Verwendung von LiAlH_4 vereinfacht. Aus dem früher von uns dargestellten 4-Methyl-5-acetyl-thiazol³⁾ wird durch eine Willgerodtsche Umlagerung das 4-Methyl-thiazol-essigsäureamid-5 und daraus über den Ester mit LiAlH_4 das zur Synthese des Vitamins benutzte 4-Methyl-5- β -oxyäthyl-thiazol gewonnen. Die Pyrimidin-Komponente wird aus dem mit LiAlH_4 erhaltenen prim. Alkohol dargestellt. Mit Thionylchlorid entsteht daraus leicht das zur Synthese des Thiamins benötigte Chlormethyl-Derivat.

Zur Synthese des 2-Chlordesmethyl-thiamin wurde 2-Oxy-4-amino-pyrimidin-carbonsäureester-5 mit POCl_3 und PCl_5 in den 2-Chlor-4-amino-pyrimidin-carbonsäureester-5 übergeführt, der aber besser wie folgt erhalten wird: 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäureester-5 wird durch HCl in den Dioxyster übergeführt, der mit POCl_3 und PCl_5 den 2,4-Dichlor-pyrimidin-carbonsäureester-5 ergibt. Mit Ammoniak entsteht unter 10 °C im wesentlichen der 2-Chlor-4-amino-pyrimidin-carbonsäureester-5. Ohne Abspaltung des Chlors konnte hieraus mit LiAlH_4 der Alkohol gewonnen werden, der mit Thionylchlorid in Chloroform den zur Umsetzung mit 4-Methyl-5- β -oxyäthyl-thiazol erforderlichen Pyrimidin-Anteil liefert. Nach einer Untersuchung von Prof. Schöpfer, Bern, zeigte dieses Vitamin-Analoge keine Wachstumshemmwirkung (*Lactobacillus-fermenti*-Test).

Vortr. hat die Darstellung des Heterovitamins B_1 (Neopyrithiamin) beschrieben⁴⁾, des ersten Antagonisten des Vitamins B_1 . In diesem war der Thiazol-Anteil des Vitamins durch den entspr. Pyridinalkohol ersetzt worden, dessen Darstellung Vortr. wiederum durch Verwendung von LiAlH_4 vereinfachen konnte. Nun wurde die α -Amino-pyrimidin-Komponente des Thiamins durch verschiedene α -Amino-pyridin-Derivate ersetzt. Es entstehen Verbindungen, die nur schwache B_1 -Wirkung aufweisen. Zur Darstellung dieser B_1 -Analoge wurde die früher von uns beschriebene Synthese von α -Amino-pyridin-nicotinsäureestern benutzt⁵⁾, die darauf beruht, daß β -Dicarbonyl-Verbindungen mit Iminoäthern mit aktiver Methylen-Gruppe, z. B. Malonesteriminoäther, umgesetzt werden. Die Reduktion dieser Nicotinsäureester mit LiAlH_4 führte zu den entspr. prim. Alkoholen. Mit Thionylchlorid wurden daraus die zur Kupplung mit 4-Methyl-5- β -oxyäthylthiazol zu den Vitamin B_1 -Analogen erforderlichen Komponenten erhalten. Diese Chlormethyl-Derivate lieferten bei der Um-

setzung mit 2-Methyl-3- β -oxyäthyl-pyridin statt der Thiazol-Komponente des Vitamins B_1 Verbindungen, die sich, wie erwartet, als Antagonisten des Thiamins erwiesen.

F. REINARTZ, Karlsruhe: *Über die quantitative Bestimmung der Sterine in der Hefe.*

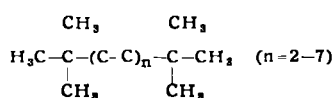
Durch Adsorption des Unverseifbaren der Preßhefe an einer Adsorbens-Mischung $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 9 : 4$ gelingt eine Aufspaltung in zwei Zonen, eine obere, die Ergosterin-Zone und eine untere, welche die Nebensterine enthält. Ihre Identifizierung gelingt mit Hilfe der Liebermann-Burchard- und der Rosenheim-Reaktion, von denen die erstere auf alle Sterine anspricht, die letztere dagegen für Ergosterin spezifisch ist. Die Verwendung einer Testsäule, an der durch Betupfen die Farbreaktionen ausgeführt werden, ermöglicht, an einer gleichartig hergestellten Parallelsäule nach Eluieren der beiden Zonen mit Alkohol eine quantitative Bestimmung des Ergosterins und der Nebensterine mit Digitonin.

Oft ist die Fällung der Ergosterin-Zone nur unvollständig und bleibt bisweilen ganz aus. Modellversuche mit reinem Ergosterin zeigen, daß Kochen mit methanolischer KOH die quantitative Fällung von Ergosterin verhindert. Es lag nahe, daß es sich um Epimerisierung am C-Atom 3 handelt, durch welche die fällbare β -Form teilweise in nicht fällbare α -Form umgelagert wird. Gleiches Verhalten der OH-Gruppe am C-Atom 3 hat Windaus beim Cholestanol gefunden.

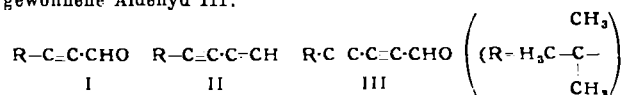
Den Beweis erbringt eine Chromatographie mit einer Mischung von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 14 : 4$, wodurch die erste Zone (Ergosterin) in eine nicht fällbare obere und eine fällbare untere Zone aufgeteilt wird. Gleiche Zonen an der gleichen Stelle treten auch auf bei der Chromatographie von Ergosterin, das mit alkoholischer KOH, Natriumalkoholat oder nur Äthanol (hier nur geringfügig) gekocht worden ist. Am einfachsten läßt sich der Effekt erreichen beim Aufbewahren einer Trichloräthylen-Lösung von Ergosterin im Dunkeln. Die am Säulenansatz adsorbierte nicht fällbare α -Form kann mit Natriumäthylat in die fällbare β -Form übergeführt werden, die außerdem an der für sie charakteristischen Stelle des Chromatogramms eine Zone bildet. Das gleiche Ergebnis liefert auch das Chromatogramm des Unverseifbaren in der Hefe. Es bleibt zu klären, ob die nicht fällbare Epiform im Unverseifbaren vorkommt oder sich erst bei der alkalischen Verseifung bildet.

F. BOHLMANN, Braunschweig: *Über Polyacetylene.*

Während die bisher untersuchten Polyacetylene besonders in den höheren Gliedern sehr instabil sind⁶⁾, zeigte es sich, daß die Di-tert. Butyl-polyacetylene eine erheblich größere Stabilität aufweisen⁷⁾. Durch die sperrigen tert. Butyl-Gruppen wird die Annäherung parallel ausgerichteter Polyin-Ketten erschwert. Es wurden eine Reihe derartiger Polyine aufgebaut:



Es gelang erstmals eine Verbindung mit sieben konjugierten Dreifachbindungen aufzubauen. Als Ausgangsmaterial für die neuen Polyine mußten geeignete Substanzen, die die tert. Butyl-Gruppe bereits in der Molekel enthielten, dargestellt werden, da die nachträgliche Einführung dieses Substituenten nicht möglich ist. Die beiden wichtigsten Verbindungen waren der Aldehyd I und das tert. Butyl-diacetylen (II) sowie der daraus gewonnene Aldehyd III:



Die Darstellung von II und III machte gewisse Schwierigkeiten. Der sehr labile Aldehyd III wurde mit Diacetylen-dimagnesiumbromid zum Diol IV umgesetzt und dieses mit SOCl_2 in das Dichlorid übergeführt. Durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung ließen sich zwei Mole HCl abspalten und nach chromatographischer Reinigung wurde das Polyin V in gelben Kristallen erhalten. V verwandelt sich oberhalb 150° in eine schwarze

⁶⁾ E. H. R. Jones u. Mitarb., J. Chem. Soc. [London] 1952, 2010, 2014, 2883; H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116, 573, 105 [1951]; F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951]; vgl. diese Ztschr. 63, 218, 487 [1951].

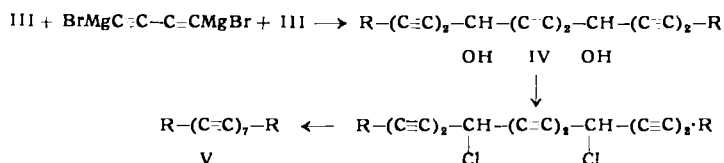
⁷⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 63 [1953]; vgl. diese Ztschr. 64, 597 [1952]. - (Der Vortrag erscheint in erweiterter Fassung in dieser Ztschr.).

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 443 [1938].

⁴⁾ Ebenda 82, 117 [1949].

⁵⁾ Ebenda 73, 542 [1940].

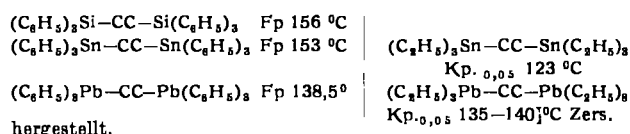
Masse, die sich nicht mehr weiter verändert. Die entspr. Hexaäcetylen-Verbindung schmilzt noch bei 140°, um dann ebenfalls in ein schwarzes Polymerisat überzugehen.



Die sich aus den UV-Spektren ergebenden Gesetzmäßigkeiten wurden diskutiert.

HELMUT HARTMANN und C. BEERMANN, Braunschweig: *Metallorganische Substitutionsprodukte des Acetylens* (vorgetr. von C. Beermann).

Verbindungen des Acetylens, in denen die Wasserstoffatome durch metallorganische Reste ersetzt sind, waren nur von Quecksilberalkylen und -arylen bekannt. Durch Umsetzungen von Trialkyl-Monohalogenverbindungen des Siliciums, Zinns und Bleis mit $\text{BrMgC}\equiv\text{C}\cdot\text{CMgBr}$ sowie mit NaC_2H in der Schmelze oder in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel wurden nunmehr



hergestellt.

Der Verlauf der Umsetzung ($\text{Me} = \text{Sn}, \text{Pb}$)

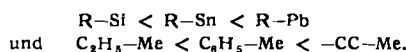


ließ sich aufklären: Die Bildung des Bis(trialkyl-Me)-Acetylens geschieht durch Kondensation des primär entstandenen Monosubstitutionsproduktes nach $2 \text{R}_3\text{Me}-\text{CCH} = \text{R}_3\text{Me}-\text{CC}-\text{MeR}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$. Die bisher nicht isolierten Trialkylzinn- und -blei-Monosubstitutionsprodukte des C_2H_2 kondensieren bereits unterhalb Zimmertemperatur. Durch eine gleichmolare Menge NaC_2H werden sie in flüssigem Ammoniak gelöst, vermutlich unter Bildung von Komplexen $[\text{R}_3\text{Me}(\text{CCH})_2]\text{Na}$ bzw. $[\text{R}_3\text{Me}(\text{CCH})_2\text{NH}_2]\text{Na}$, die beim Abdampfen des Lösungsmittels oder Erwärmung auf Zimmertemperatur in NaC_2H , H_2C_2 und $\text{R}_3\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MeR}_3$ zerfallen.

Die Disubstitutionsprodukte lassen sich durch NaC_2H nicht in Lösung bringen.

Auf Grund des Grimmschen Hydrid-Verschiebungssatzes ($-\text{C}\equiv\text{CH} \sim -\text{C}\equiv\text{N}$) war ein ähnliches Lösungs- bzw. Komplexbildungsverhalten für die Cyanide zu erwarten. In der Tat wurde $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCN}$ von einer äquimolaren Menge NaCN in flüssigem NH_3 gelöst.

Die Abstufung der chemischen Eigenschaften der neuen Acetylen-Verbindungen ist zurückzuführen auf die zunehmende Polarität der Bindungen



Sie bedingt eine zunehmende Reaktionsfähigkeit der Verbindungen gegenüber hydrolytischen Einflüssen, gegenüber Ag^+ - und Cu^+ -Ionen sowie gegenüber J_2 ($\rightarrow 2 \text{R}_3\text{MeJ} + \text{J}_2\text{C}_2$).

E. ASMUS, Marburg-L.: *Optische Bestimmungsmethoden für Chlor, Cyanid und Pyridin*.

Auf der Freiburger Chemiedozenten-Tagung berichtete der Votr.^{a)} über eine Chlor-Bestimmungsmethode, bei der aus Cyanid und dem nachzuweisenden Chlor zunächst Chloreyan gebildet und dieses anschließend mit Pyridin und Benzidin zu einem Polymethinfarbstoff umgesetzt wird. Die Menge des letzteren, die dem ursprünglichen Chlor-Gehalt äquivalent ist, wird photometrisch gemessen. Es bestand der Wunsch, die Methode, die frei von den Fehlern der o-Tolidin-Methode ist, noch in folgenden Punkten zu verbessern: 1) Steigerung der Empfindlichkeit, 2) Verkürzung der Analysendauer, 3) Verwendung farbloser Reagenzien, 4) weitestgehende Ausschaltung des Ansprechens auf Brom.

Durch Ersetzen des Benzidins durch Barbitursäure konnten die gewünschten Verbesserungen erreicht werden. Die Analysendauer wird auf 10 min herabgedrückt, die Grenzempfindlichkeit bei Messung mit dem Leitz-Kompensationsphotometer auf 1 µg/l erhöht. Die neue Methode spricht auf Brom nur noch so schwach an, daß von einer praktischen Spezifität für Chlor gesprochen werden kann.

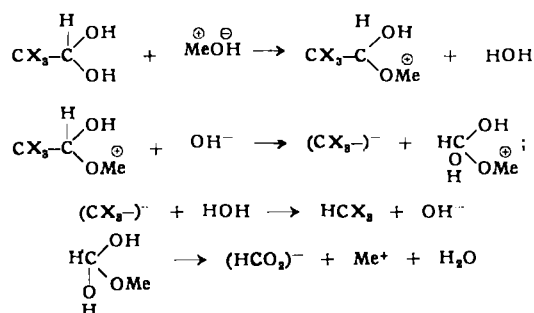
^{a)} Diese Ztschr. 64, 612 [1952].

den kann. Die Chlor-Bestimmung ist in Wässern mit dem pH -Wert 2–10 möglich, wobei es keine Rolle spielt, ob die Chlorung des Wassers mit gasförmigem Chlor oder mit Chlorkalk vorgenommen wurde.

Da die Menge des bei der Reaktion gebildeten Polymethinfarbstoffes sich nach der Menge des im Unterschluß vorhandenen Reaktionspartners richtet, läßt sich die gleiche Reaktion auch zur Ausarbeitung einer Cyanid- und Pyridin-Bestimmungsmethode heranziehen. Bei der Bestimmung von Cyanid und Pyridin wird Chlor im Überschuß angewandt, aus Bequemlichkeitsgründen wird jedoch nicht mit Chlorwasser, sondern mit einer p-Toluolsulfochloramidnatrium-Lösung gearbeitet. Die für Cyanid und Pyridin ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden übertreffen die bekannten Verfahren an Empfindlichkeit. Unter Verwendung des Leitz-Kompensationsphotometers ist die kleinste erfaßbare Cyanid-Menge 0,05 µg, die kleinste meßbare Pyridin-Menge beträgt 0,25 µg. Das neue Pyridin-Bestimmungsverfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Pyridin im Ammoniak. Pyridin-Gehalte von 0,00001 % können noch ohne Schwierigkeiten gemessen werden.

E. PFEIL, Marburg-L.: *Über den Einfluß des organisch gebundenen Halogens auf das benachbarte Kohlenstoffatom*.

Die genaue kinetische Untersuchung der lange bekannten Spaltung der Trihalogenacetaldehyde durch Laugen hat einen Mechanismus wahrscheinlich gemacht, bei dem der Zerfall der durch Bindung an ein Metallion aktivierten Aldehydmolekel durch herantretendes Hydroxyl eingeleitet wird:



Die Geschwindigkeit der Spaltung nimmt von $\text{X} = \text{F}$ nach $\text{X} = \text{J}$ sehr stark zu; die Polarisation der $\text{C}-\text{C}$ -Bindung des Aldehyds muß angewachsen sein. Die Ansicht, daß dies durch verstärkten Elektronenzug durch die Halogene hervorgerufen wird, wird vom Votr. abgelehnt; aus dem Periodischen System kann ja entnommen werden, daß die Elektronenaffinität der Halogene von oben nach unten abnimmt. Die Polarisierung der $\text{C}-\text{C}$ -Bindung durch Halogenatome verläuft demnach u. U. passiv, indem die Heteroatome Elektronen zur Verfügung stellen. Die Halogene wären in organischer Verbindung dann aber nicht die negativen, sondern die positiven Bestandteile. Die bisher gültige, gegenteilige Ansicht stützt sich besonders auf das Ergebnis der Verseifung, bei der allerdings Halogen-Ionen entstehen. Diese Reaktion ist jedoch nicht absolut beweisend, da aus dem Produkt einer chemischen Reaktion nicht unbedingt auf die Elektronenstruktur der Ausgangsmaterialien geschlossen werden darf.

K. DIALER, Hannover: *Experimenteller Vergleich neuerer Theorien über das Verhalten von Makromolekeln in Lösung*.

Zur Deutung des hydrodynamischen Verhaltens von Fadenmolekeln in verdünnten Lösungen sind in den letzten Jahren eine Reihe von theoretischen Ansätzen ausgearbeitet worden, die sich z. T. in den Modellvorstellungen, z. T. auch in den Endresultaten unterscheiden. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit dieser Theorien kommen nur experimentelle Unterlagen in Frage, die an ein und demselben hochpolymeren Material gewonnen wurden. Dieses Material soll möglichst wenig verzweigt und scharf fraktioniert sein. Als diesen Anforderungen genügend werden Polyvinylalkohol-Fractionen angesprochen, wie sie von Dialer, Vogler und Patat (1952) beschrieben wurden. Die Auswertung von Messungen an diesen Fractionen zeigt, daß zur Interpretation des hydrodynamischen Verhaltens von Polyvinylalkohol in Wasser vor allem die Theorien von Debye und Bueche, sowie H. Kuhn, Möring und W. Kuhn geeignet sind. Dagegen führen die Formeln von Kirkwood und Riseman zu beträchtlichen Abweichungen vom experimentellen Ergebnis. Ein Vergleich der Werte für die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat der Fadenenden, in den auch theoretische Ansätze von Peterlin, sowie Fox und Flory mit einbezogen werden, ergibt in an sich recht befriedigender Übereinstimmung einen mittleren Knäueldurchmesser, der etwa dreimal

so groß ist wie der eines rein statistischen Knäuels ohne sterische, bzw. energetische Beeinflussung. Aus diesem Rahmen fallen nur die Werte, die aus den Diffusionskonstanten nach *Kirkwood* und *Riseman* berechnet wurden. Die Abhängigkeit des mittleren Knäueledurchmessers vom Molekulargewicht ergibt sich nach allen verwendeten Formeln übereinstimmend als Wurzelabhängigkeit, so wie es von *W. Kuhn* gefordert wurde.

H. SPANDAU, Braunschweig: „Zum thermischen Verhalten des Zinnmonozydes“⁽⁹⁾.

R. HOPPE, Münster/Westf.: *Einige Bemerkungen über Madelungfaktoren.*

Der Madelungfaktor des α -BiF₃-Typs (nach *Hassel* und *Nilssen*) ist in der Literatur noch nicht angegeben worden. Da die numerische Berechnung von Madelungfaktoren langwierig ist, wird sein Wert zunächst abgeschätzt. Aus der Bildungsenthalpie des BiF₃ erhält man ~ 11 , aus denen des NaCl- und CaF₂-Typs folgt 9,6. Ein dritter Näherungswert (9,8) wird aus einer angenähert gültigen allgemeinen Beziehung zwischen Madelungfaktor und Koordinationszahl gewonnen, die bereits bekannte Madelungfaktoren (auch komplizierterer Gitter) mit befriedigender Genauigkeit abzuschätzen gestattet.

Schließlich wird dieser Madelungfaktor exakt durch einfache Rechnung aus denen des CsCl-, NaCl- und Zinkblende-Gitters abgeleitet. Man erhält 9,5790

Das benutzte einfache Rechenverfahren ist auch auf andere Fälle anwendbar (man erhält den bislang ebenfalls unbekannten Madelungfaktor des NaTi-Typs zu 1,51342 . . .); es ist mathematisch einfach, zeitsparend und dürfte auch in anderen Fällen die Madelungfaktoren komplizierterer Gitter aus denen einfacher Gitter abzuleiten gestatten. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die Werte für eine Reihe weiterer einfacher AB-Typen berechnet werden.

L. v. ERICHSEN, Bonn: *Die Löslichkeitsgleichgewichte homologer und isomerer Stoffe.*

Die Löslichkeitsgleichgewichte homologer und isomerer Stoffgruppen wurden unter dem Gesichtspunkt der technologischen und der molekulartheoretischen Auswertung ermittelt. Endziel ist die Vorausberechnung aus der Kenntnis der Strukturformel. Homologe Reihen der partiell wasserlöslichen n-1-Alkohole (I), deren Essigester (II) und der n-2-Ketone (III) folgen der Gleichung $\log x = c + k \cdot M$; (x = Mol-Konz. d. nichtwässr. Komp.; M = Molekulargewicht ders.; c und k = Konstanten). Bei den untersuchten Reihen ist $k = -0,044 \pm 0,001$. Dieser Wert stellt das konstante Reiheneinkrement bzw. Löslichkeitsdekrement der Methylen-Gruppe dar. c wird durch die jeweils charakteristische funktionelle Gruppe bestimmt und ist bei 20° für I = 3,4991, für II = 4,1824 und für III = 4,0237. Die Werte für andere Temperaturen wurden in gleicher Weise bestimmt. Da in obiger Gleichung nur M ($T = \text{const.}$) variabel ist, werden damit die homologen Reihen – vorerst bezüglich der Löslichkeit – zu chemischen Individuen höherer Ordnung, indem sie bei Gleichsetzung von M direkt miteinander verglichen werden können.

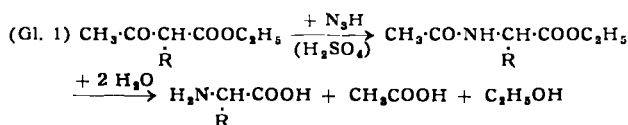
Für isomere Stoffe erscheint die Betrachtung der Kritischen Lösungstemperaturen geeigneter als die der Löslichkeit bei gleicher Temperatur. Diese wurden für Phenol und die Kresole nachgemessen und für 4 Xylenole neu bestimmt. Die vom p- über m- zum o-Kresol zunehmende Abschirmung der polaren OH-Funktion wird quantitativ durch die Kritische Lösungstemperatur von 143,7°C bzw. 148,0°C bzw. 166,5°C wiedergegeben. Übereinstimmend damit wurden für 1,2,4 (CH₃, CH₃, OH)-, 1,3,5-, 1,3,4- und 1,4,5-Xylenol die Kritische Lösungstemperatur zu 190,2°C bzw. 200,0°C bzw. 213,5°C bzw. 219,0°C ermittelt. Die Annäherung aliphatischer Seitenketten an die OH-Gruppe von isomeren Oxyaromaten läßt sich demnach als Erhöhung der Kritischen Lösungstemperatur und Erniedrigung der Wasserlöslichkeit ausdrücken, wobei der m \rightarrow o-Übergang einen vielfach stärkeren Effekt zeigt als der p \rightarrow m-Übergang.

am 2. Mai 1958

R. RIEMSCHNEIDER, Berlin-Dahlem: *Das Verhalten einiger β -Dicarbonyl-Verbindungen unter den Bedingungen der Schmidt-Reaktion.*

Die Einwirkung von N₃H auf α -R-Acetessigester (α -R-I) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Verseifung der α -R-Acetyl-aminoessigsäure-äthylester (Gl. 1) ist nur in wenigen Fällen zur Aminosäure-Synthese herangezogen worden. Bei der Reaktion von α -R-I ($R = C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $x-C_6H_4 \cdot CH_2$ und $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2$) mit N₃H im mol. Verhältnis 1 : 1 und Verseifung

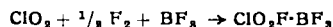
der Reaktionsprodukte erhielten wir: α -Aminobuttersäure, α -Aminovaleriansäure, α -Amino-isovaleriansäure, x-Phenylalanine



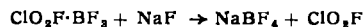
und Glutaminsäure. Entsprechende Umsetzung von α -R-I ($R = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2$, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ und $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2$) mit N₃H im mol. Verhältnis 1 : 2,2 führte zu: α , γ -Diaminobuttersäure, Ornithin, Lysin und Methioninsulfoxid; das besondere Verhalten von α -CH₃·S·CH₂·CH₂·I gegenüber N₃H hat Votr. gemeinsam mit A. Klügé untersucht⁽¹⁰⁾. – Die NH-Gruppe tritt bei allen genannten α -R-I-Verbindungen zwischen die an der Keto-Enol-Tautomerie beteiligten C-Atome. (Gl. 1). Dies gilt jedoch nicht generell für β -Dicarbonyl-Verbindungen: Benzoylessigester reagiert nicht mit N₃H; die β -Diketone $x \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot x$ und $x \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ ($x = H$, CH₃, OCH₃) lieferten bei der Einwirkung von 2,2 Mol N₃H auf 1 Mol Diketon: $x \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot x$ und $x \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$.

M. SCHMEISSER, München: *Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Halogen-Sauerstoff-Verbindungen.*

1) Zum Studium der Chemie des Chlorylfluorids ClO₂F war es notwendig, eine ergiebige und sichere Methode zu seiner Darstellung an der Hand zu haben. Die Darstellungsweise nach *Schmitz* und *Schumacher*⁽¹¹⁾ aus ClO₂ + Fluor empfahl sich wegen der häufig auftretenden Explosionen nicht, hingegen gelang es, in teilweiser Anwendung eines Prinzips, das schon bei der Darstellung des Nitrylfluorids NO₂F⁽¹²⁾ zum Erfolg geführt hatte (Umsetzung des entspr. Nichtmetalloxyds mit einem komplexbildenden Fluorid und HF in Nitromethan), aus ClO₂ und Fluor in Borfluorid-Atmosphäre nach



eine feste Substanz, die als ClO₂[BF₃] aufzufassen sein dürfte, abzuscheiden, aus der nach

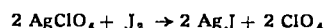


das gewünschte ClO₂F gefahrlos erhalten werden kann. Das Studium der Eigenschaften dieser Verbindung ist im Gange.

II). Weitere Untersuchungen galten den Sauerstoff-Verbindungen des Chlors in anderen als den bisher mit Sicherheit bekannten Oxydationsstufen. Als erstes sollte die Existenzmöglichkeit einer Peroxy-perchlorsäure (oder ihrer Salze) untersucht werden.

Reaktionen von Cl₂O₇ mit wasserfreiem H₂O₂, bzw. mit Na₂O₂ führten, da stets Explosionen eintraten, nicht zum Ziel.

Die Beschäftigung mit der von *Gomberg* beschriebenen Reaktion, bei der ein durch Hydrolyse zu einer Peroxysäure umwandelbares Peroxyd entstanden sein sollte:

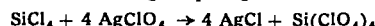


zeigte im Anschluß an Arbeiten verschiedener Autoren⁽¹³⁾, daß bei dieser Reaktion kein ClO₄ gebildet wird. Es konnte an Hand entspr. experimenteller Unterlagen ein neuer Verlauf dieser Reaktion festgestellt werden, bei dem die Ausgangsmaterialien im gleichen Molverhältnis (2 : 1), wie bei der *Gomberg*schen Formulierung verwendet wurden:

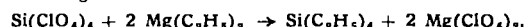


Nebenher verlaufen unkontrollierbare Reaktionen mit dem als Lösungsmittel verwendeten Äther.

III). Die Beschäftigung mit Silberperchlorat führte zu einer Reihe neuer Reaktionen: AgClO₄ reagiert mit SiCl₄ gemäß:



unter Bildung eines flüssigen, flüchtigen, hochexplosiven Siliciumtetra-perchlorats, das bei Zimmertemperatur im Hochvakuum destillierbar ist und das z. B. folgende Reaktion einzugehen vermag:



Die Reaktion von Halogeniden mit AgClO₄ ist, wie an zahlreichen Beispielen erprobt wurde, allgemeiner Anwendung zur Darstellung von Perchloraten verschiedener Nichtmetalle, Metalle, sowie anorganischer und organischer Säurehalogenide fähig. Quantitative Umsetzung und teils schon Isolierung der entspr.

⁽¹⁰⁾ Aminosäuren III, Mh. Chem. 84, H. 3 [1953].

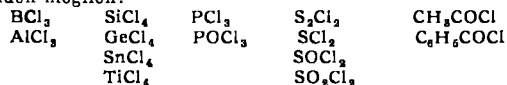
⁽¹¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942].

⁽¹²⁾ M. Schmeisser u. St. Elischer, Z. Naturforschg. 7b, 583 [1952].

⁽¹³⁾ L. Birkenbach u. J. Goubeau, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 218 [1931]; 65, 395, 1339 [1932]; 66, 1280 [1933]. R. N. Haszeldine u. A. G. Sharpe, J. Chem. Soc. [London], 1952, 993.

⁽⁹⁾ Siehe Referat, diese Ztschr. 65, 195 [1953].

Perchlorate war bei der Umsetzung des AgClO_4 mit folgenden Chloriden möglich:



P. W. SCHENK, Hannover: Zur Kenntnis der Schwefelmodifikationen.

Der durch rasches Abschrecken einer über das Viskositätsmaximum erhitzten Schwefel-Schmelze erhaltene plastische Schwefel erhärtet nach einiger Zeit. Der Erhärtungsvorgang wird durch mäßige Wärme, mechanische Verformung sowie Belichtung beschleunigt. Im plastischen sowie im erhärteten Schwefel finden sich, außer wenn er unter Belichtung erhärtet war, beträchtliche Mengen an in CS_2 unlöslichen Schwefel. Der Gehalt an unlöslichem Schwefel hängt ab von der Abschrecktemperatur sowie Verunreinigungen u. a. Bei der Erhärtung des plastischen Schwefels tritt Kristallisation ein, und auch der durch Extraktion mit CS_2 vom rhombischen Anteil befreite S_μ zeigt im Röntgendiagramm kristalline Struktur. Ältere Angaben, daß sehr reiner Schwefel beim Abschrecken kein S_μ liefert, konnten nicht bestätigt werden. Auch extrem gereinigter und im zugeschmolzenen Quarzrohr unter Vakuum abgeschreckter Schwefel lieferte sowohl plastischen wie nach dem Erhitzen in CS_2 unlöslichen Schwefel.

Der Einfluß von Verunreinigungen wurde studiert und gefunden, daß zur Erreichung reproduzierbarer Werte deren Anwesenheit notwendig ist, insbes. dann, wenn man S_μ -Gehalte über 40 % zu erhalten wünscht. Mit steigender Abschrecktemperatur steigt der S_μ -Gehalt auf ca. 60–65 %.

Schreckt man Schwefel-Dampf von 600 °C bei ca. 0,1 Torr auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so erhält man eine schwarze Modifikation, die beim Erwärmen sich oberhalb –60 °C in plastischen Schwefel umwandelt. Dieser plastische Schwefel bleibt außerordentlich viel länger plastisch als der oben beschriebene und enthält nach dem Erhitzen ca. 40 % S_μ . Da hier beim Abschrecken sicher nur S_2 -Molekeln vorgelegen haben, können für den S_μ keine anderen Molekelgattungen, wie z. B. S_4 oder S_8 , als Erklärung herangezogen werden. Dem entspricht auch der Befund bei den oben beschriebenen Abschreckversuchen an Schwefel-Schmelzen, da nach den bisher vorliegenden Gleichgewichtsmessungen nirgends höhere Konzentrationen an S_4 oder S_8 auftreten als etwa 40 %, aber in abgeschreckten hocherhitzten Schmelzen über 60 % S_μ gefunden wurden.

H. BODE, Hamburg: Über das Zustandsdiagramm Phosphor-Kohlenstoff.

In dem Zustandsdiagramm von Phosphor und Kohlenstoff konnten mit Sicherheit drei Phasen erkannt werden: CP_2 , CP und CxP , wobei $x > 1$, wahrscheinlich $x = 2$ ist. Phosphor und CP_2 bilden ein Eutektikum; die eutektische Temperatur ist 485 °C, allerdings unter dem bei dieser Temperatur vorhandenen Phosphordampfdruck. Bei 538 °C zerfällt CP_2 peritektisch unter Bildung von CxP , das nur über 538 °C beständig ist. CP_2 bildet orangebraune Kristalle, ist doppelbrechend, Kristallklasse C_{4v} , Dichte nach der Schwebemethode 2,400, Elementarzelle: $a = 5,73 \text{ \AA}$ $c = 12,04 \text{ \AA}$ mit 8 Molekeln in der Zelle, Raumgruppe wahrscheinlich C_{4v}^4 .

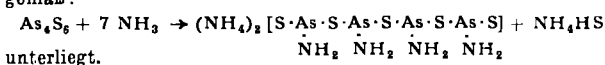
Die Phase CP ist bei tiefen Temperaturen instabil, bildet sich aber oft bei der ersten Reaktion zwischen den Komponenten als weißer Beschlag. Ist die Probe bei höheren Temperaturen ins Gleichgewicht gebracht und wird langsam abgekühlt, so tritt dieser Stoff nicht mehr auf; er ist anscheinend nur zwischen 580° und 630 °C vorhanden. Das Debyogramm läßt sich hexagonal indizieren: $a = 6,98 \text{ \AA}$ $c = 6,28 \text{ \AA}$; die Zelle enthält auch 8 Molekeln.

Über die Phase CxP ist noch wenig bekannt. Phosphor löst sich im schwarzen Kohlenstoff und Graphit zu etwa 11,4 %, entsprechend 4,8 Atom %. Die Debyogramme sind unverändert, so daß es sich wohl um eine Mischphase von P in C handeln dürfte. Auch der Phosphor löst geringe Mengen C (etwa 1 Gew. %) auf.

In der Literatur besteht über P-C-Verbindungen nur eine sehr alte Angabe von Berzelius (Lehrbuch 1835); ferner ist ein Phosphoräthylenid P_2C_6 beschrieben (Mahler 1921). Das Nacharbeiten dieser Vorschrift ergab aber als Phosphor-reichste Verbindung nur $\text{P}_2\text{C}_6\text{O}_2$.

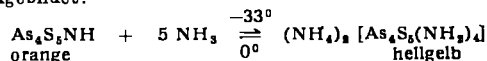
H. BEHRENS, München: Über das Verhalten von Arsentrisulfid gegenüber flüssigem Ammoniak (mit L. Glasser).

Während die meisten Sulfide in flüssigem Ammoniak schwerlöslich sind, zeichnen sich die Sulfide des Ammoniums sowie das Arsentrisulfid durch hervorragende Löslichkeit aus. Es konnte nun gezeigt werden, daß As_4S_6 in flüssigem NH_3 einer Ammonolyse gemäß:



Bei –33 °C, dem Kp des NH_3 , hinterbleibt ein Gemisch von Ammoniumsulfid und hellgelbem Thioamidoarsenit. Im Hochvakuum bei höheren Temperaturen kann ersteres leicht entfernt werden, während letzteres NH_3 abgibt und in das tieforange gefärbte $\text{As}_4\text{S}_6\text{NH}$ übergeht.

$\text{As}_4\text{S}_6\text{NH}$ läßt sich im Hochvakuum bei 170–180 °C sublimieren und erweist sich als mikrokristallin. Gegenüber Wasser ist es selbst bei 100 °C absolut beständig, ebenso gegenüber konz. HCl. Laugen lösen unter Abgabe von NH_3 zu Thiooxyarseniten auf. Mit flüssigem Ammoniak wird Ammonium-thioamidoarsenit zurückgebildet:

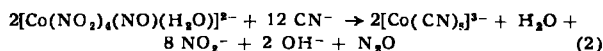
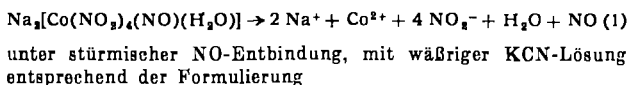


Daß das Arsen in diesen Lösungen anionisch vorliegt, geht daraus hervor, daß man mit verschiedenen Metallkationen schwerlösliche Verbindungen definierter Zusammensetzung fällen kann. So konnten je nach Temperaturbedingungen u. a. die Verbindungen $\text{Ba}(\text{NH}_3)_8[\text{As}_4\text{S}_6(\text{NH}_2)_4]$, $\text{Ba}[\text{As}_4\text{S}_6(\text{NH}_2)_4]$, $\text{Mg}(\text{NH}_3)_8[\text{As}_4\text{S}_6(\text{NH}_2)_4]$, $\text{Mg}[\text{As}_4\text{S}_6(\text{NH}_2)_4]$ erhalten werden.

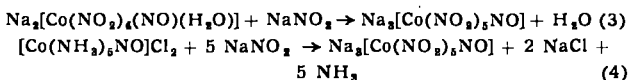
Setzt man $\text{As}_4\text{S}_6\text{NH}$ mit einer Lösung von Ammoniumsulfid in flüssigem NH_3 um, so bildet sich bei –70 °C schwerlösliches $(\text{NH}_4)_3[\text{As}_4\text{S}_6]$. Bei steigender Temperatur tritt Ammonolyse und Kondensation zum oben beschriebenen Thioamidoarsenit ein, so daß unter Abgabe von NH_3 schließlich $\text{As}_4\text{S}_6\text{NH}$ zurückgebildet wird.

R. NAST, München: Zur Existenz der Verbindung „ $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_4\text{NO}]$ “ (mit Marianne Rohmer).

Der in der Literatur¹⁴⁾ beschriebene Komplex „ $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_5\text{NO}]$ “ soll in schwachen Magnetfeldern diamagnetisch sein und mit steigenden Feldstärken paramagnetisch werden. Bei eigenen Versuchen diese Verbindung nach den Literaturangaben zu reproduzieren, wurde stattdessen ein brauner, kristalliner Komplex der Zusammensetzung $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]$ isoliert. Dieser reagiert mit Wasser, schon bei Zimmertemperatur, gemäß



unter quantitativer Entwicklung von N_2O . Weitere Eigenschaften und das magnetische Verhalten der Verbindung werden beschrieben. Versuche, gemäß den Reaktionsgleichungen



zu dem fraglichen „ $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_5\text{NO}]$ “ zu gelangen, scheiterten, so daß die Existenzfähigkeit dieser Verbindung problematisch erscheint.

H. HAHN und B. HARDER, Kiel: Zur Struktur des Ti_2S_3 sowie einiger vom Ti_2S_3 sich ableitender ternärer Sulfide.

Ti_2S_3 hat einen sehr großen Phasenbereich, der sich bis zur Zusammensetzung $\text{TiS}_{1,13}$ erstreckt. Die Debye-Scherrer-Diagramme ließen sich hexagonal indizieren mit den Gitterkonstanten $a = 3,314 \text{ \AA}$; $c = 11,39 \text{ \AA}$; $c/a = 3,335$, also einer Zelle, deren c-Achse doppelt so groß ist wie beim TiS_2 . Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte berechnet man für die Zusammensetzung Ti_2S_3 1,33 Molekeln in der Elementarzelle, d. h. es sind darin 2,66 Ti und 4 S enthalten. Nimmt man jedoch die Zusammensetzung Ti_3S_4 als gegeben an, so erhält man mit der entspr. pyknometrischen Dichte 1 Formeleinheit pro Elementarkörper mit einer geraden Anzahl von Titan-Atomen. Von Präparaten dieser Zusammensetzung konnten nach monatelangem Tempern bei 800–900 °C auch Einkristalle in Form metallisch glänzender hexagonaler Tafeln erhalten werden. Drehkristallaufnahmen ergaben die bereits mit Hilfe der Debye-Scherrer-Aufnahmen erhaltenen Gitterdimensionen, Laue-Aufnahmen die Laue-Symmetrie D_{3h} . Die auf Grund der Drehkristallaufnahmen erhaltenen Auslöschungen ergaben eine Struktur der Raumgruppe D_{3h}^4 . In dieser Raumgruppe kristallisieren auch MoS_2 und WS_2 . Da der Intensitätsverlauf der Interferenzen des Ti_3S_4 ähnlich war, haben wir versucht, dem Schwefel sowie 2 Titan-Atomen die gleichen Punktlagen zuzuordnen: 4 S in $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z + \frac{1}{2}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z - \frac{1}{2})$, 2 Ti in $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$, $z = \frac{5}{8}$. Da in dieser Raumgruppe keine 1zählige Punktlage vorhanden ist, bleibt für das übrige Titan-Atom nur die 2zählige Punktlage $(0 \ 0 \ 0; 0 \ 0 \ \frac{1}{2})$,

¹⁴⁾ J. H. Frazer u. N. O. Long, J. Chem. Physics. 6, 462 [1938].

die dann nur zur Hälfte besetzt wird. Die so berechneten Intensitäten stimmen mit den visuell geschätzten so gut überein, daß dieser Strukturvorschlag als gesichert angesehen werden kann. Auf Grund der Struktur, die auch das breite Phasengebiet erklärt, wird vorgeschlagen, für diese Phase an Stelle Ti_2S_3 die Bezeichnung Ti_3S_4 zu verwenden.

Bei Versuchen Präparate der Zusammensetzung Ti_2S_3 mit 2-wertigen Metallsulfiden umzusetzen ergab sich, daß nur CuS mit Ti_2S_3 eine Verbindung $CuTi_2S_4$ mit der normalen Spinellstruktur $a = 9.91 \text{ \AA}$ bildet. CrS , FeS , CoS und NiS bilden nur Mischkristalle mit einer Struktur, die man als Übergang zwischen der $NiAs$ - und der CdJ_2 -Struktur auffassen kann. Bei Präparaten mit FeS und CoS ist der Mischkristallbereich verhältnismäßig groß, beim NiS sehr klein. MnS reagiert mit Ti_2S_3 nur bei einem Verhältnis $MnS + 2 Ti_2S_3$, ebenfalls unter Ausbildung der gleichen $NiAs$ - bzw. CdJ_2 -ähnlichen Struktur. Offenbar begünstigt der Einbau der Übergangselemente in das Gitter des Ti_2S_3 den Übergang in diese Strukturen.

JOSEPH FISCHER, Frankfurt/M.: *Die chemische und spektrochemische Bestimmung des Magnesiums im Gußeisen.*

Von den für die chemische Magnesium-Bestimmung im Gußeisen vorgeschlagenen Verfahren hat sich das folgende bei zahlreichen Analysen bestens bewährt:

Elektrolytische Abscheidung des Eisens an der Quecksilber-Kathode, Fällung des Mangans mit Zinkoxyd und Permanganat und Entfernung des Zinks sowie letzter Verunreinigungen mit Oxin bei pH 4,6. Die danach nur noch Magnesium und Alkalien enthaltende Lösung wird ammoniakalisch gemacht, das gefällte Magnesiumoxinat bromometrisch titriert.

Das exakte Einhalten der Arbeitsvorschrift ist erforderlich, nicht weil es sich um ein Kompensationsverfahren handelt, sondern weil dies für die verlustfreie Abtrennung der Vielzahl der im Roheisen möglicherweise vorkommenden Elemente unerlässlich ist. Gehalte bis herab zu 0,005 % Mg können in einem Arbeitsgang mit $\pm 3\%$ Genauigkeit in einem mittleren Bereich bestimmt werden.

Die spektrochemische Bestimmung des Mg -Gehaltes ist gleichzeitig mit der des Siliciums, Mangans, Titans und Nickels möglich, erfordert jedoch im besonderen Maße die Kontrolle der Homogenität des Probematerials. Durch die Verwendung einer Silber-Gegenelektrode an Stelle der üblichen Kohle- oder Aluminium-Elektroden gelingt es leicht, den störenden Einfluß wechselnder Si -Gehalte auszuschalten.

Die visuelle Bestimmung des Magnesiums mit dem Stahlspektroskop gelingt bei ausreichender Erfahrung in einem Bereich von 0,007 bis 0,25 % mit unterschiedlicher Genauigkeit.

[VB 467]

GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“

8.–10. April 1958 in Mainz

W. KERN und H. WILLERSINN, Mainz: *Zur Autoxydation isoliert-ungesättigter Fettsäureester.*

Über die Autoxydation des Ölsäuremethylesters, die zu isomeren Hydroperoxyden führt, ist man durch die Arbeiten *Farmers* u. a. gut orientiert. Die Elementarvorgänge bei der Autoxydation der Linolsäureester sind nur teilweise bekannt und teils umstritten. *Bolland* u. a. nehmen an, daß primär Hydroperoxyde mit konjugierten Doppelbindungen entstehen. Neue Untersuchungen bestätigen dies, so daß die Anschauungen von *W. Treibs*, der die Bildung von Hydroperoxyden bestreitet, nicht aufrecht erhalten werden können. Die weiteren Reaktionen der Hydroperoxyde erscheinen noch nicht so durchsichtig wie ihre Bildung. Bei der Autoxydation der Linolensäureester entstehen auch bei vorsichtiger Behandlung vermutlich keine monomeren Monohydroperoxyde, sondern kompliziert gebaute Produkte noch nicht aufgeklärter Struktur.

Es wurde die Kinetik der Autoxydation untersucht, mit dem Ziel Aussagen über den Reaktionsmechanismus und die Struktur der Reaktionsprodukte machen zu können. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung der Katalyse der Autoxydation. Die spontane Autoxydation des reinen Linolsäuremethylesters wurde verfolgt, wobei unter definierten Bedingungen die Sauerstoff-Aufnahme volumetrisch gemessen wurde (Temperaturkonstanz, konstante Lichteinwirkung, exakte Volumenmessung, Erfassung des Reaktionsbeginnes). Die Spontanautoxydation verläuft autokatalytisch. Zwischen 30 und 60 °C ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen dem Oxydationsgrad (Aufgenommene Mole O_2 /Mol Ester) und der Reaktionsgeschwindigkeit (Mole O_2 /Mol Ester/h). Der autokatalytischen Reaktion ist eine nicht katalysierte Initialreaktion vorgelagert; diese ist nicht durch einen Peroxyd-Gehalt des Esters, der unter reinstem Stickstoff destilliert wurde, bedingt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Autoxydation ergeben sich Aktivierungsenergien für die Initialreaktion (13000 cal/Mol) und für die autokatalytische Reaktion (18000 cal/Mol).

Unter plausiblen Voraussetzungen läßt sich die experimentell gefundene Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Oxydationsgrad ableiten.

Viele Autoxydationen lassen sich durch Peroxyde katalysieren, wobei die katalytische Wirkung von der Konstitution der Peroxyde abhängig ist, wie dies früher beim 2-Chlorbutadien beobachtet wurde. Dies ist auch beim Linolsäuremethylester der Fall. Einige Hydroperoxyde und Benzoylperoxyd beschleunigen die Autoxydation stark; die bisher untersuchten Dialkylperoxyde zeigen dagegen keine Wirkung.

Die Kinetik der Katalyse durch zugesetzte Hydroperoxyde entspricht vollständig der Autokatalyse der Spontanautoxydation. Man ist also berechtigt anzunehmen, daß das autokatalytisch wirksame, durch Autoxydation entstehende Peroxyd der Spontanautoxydation ebenfalls Hydroperoxyd-Struktur besitzt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von USA-Autoren, die die primäre Bildung von Hydroperoxyden bei der Autoxydation von Linolsäuremethylester bewiesen haben.

K. WEKUA und J. BERGMANN, Berlin: *Versuche über die Synthese trocknender Öle.*

Es wurden Versuche angestellt, um aus organischen Verbindungen mit längeren Kohlenwasserstoffketten durch Chlorierung und Entchlorierung trocknende Öle zu erhalten. Grundlegende Untersuchungen an chloriertem Stearin und seinem Methylster studierten die Methoden der Chlorwasserstoff-Abspaltung, thermisch oder mit alkalischen Mitteln. Lösliche, ungesättigte Produkte ergab lediglich die HCl -Abspaltung mit wäßriger Kalilauge.

Am besten war die Chlor-Abspaltung mit Zink in Zinkchlorid-lösenden organischen Lösungsmitteln. In alkoholischen Lösungen wurden Jodzahlen bis etwa 100 erzielt. Wie sich aus der Chlor-Abnahme berechnen läßt, werden vornehmlich die in den ersten 2–3 h gebildeten Doppelbindungen nicht völlig von der Jodzahl erfaßt. Da *Wurtz*sche Synthesen nicht nachzuweisen waren, befinden sich die fehlenden Doppelbindungen vermutlich nahe der Carboxyl-Gruppen. Völlige Chlor-Abspaltung erreicht das Verfahren nicht.

Die Methode wurde darauf auf chloriertes Stearin-Triglycerid in Dioxan gelöst angewandt. Es ergaben sich mittelviscose Öle mit Gesamtjodzahlen über 200 und restlichem Chlor-Gehalt von etwa 10 %, die unter Sauerstoff-Aufnahme trockneten. Ferner wurden die Triglyceride der Stearinsäure und synthetischer Fettsäure der Paraffinoxydation sowie Olivenöl in Öle mit einer Trockendauer von 3–6 Tagen übergeführt. Ceresin ergab ein Öl, das in 18 h trocknete. Sikkativierung verkürzte die Trockendauer auf $3\frac{1}{2}$ h. Wie zuletzt am tertiären Amin $(C_{18}H_{37})_3N$ gezeigt wurde, dürfte das Verfahren geeignet sein, beliebige organische Verbindungen mit längeren gesättigten Kohlenwasserstoffketten in Sauerstoff-aktive, trocknende Öle zu überführen, die harte, hochglänzende, völlig klebfreie und elastische Filme bilden.

K. HAMANN, Stuttgart: *Aufgaben und Ziele des Forschungsinstituts für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart.*

Die Gründung des Instituts durch den Mineralfarben-Verband und den Verband der Lackindustrie, unterstützt durch den Bund und die Länder, ist allgemein begrüßt worden. Das Aufgabengebiet des Forschungsinstituts erkennt man am besten, wenn man sich überlegt, wo heute die Lackindustrie steht. Vergleicht man die Lackindustrie mit anderen Zweigen der chemischen Industrie, wie der Industrie der Kunststoffe oder Kunstfasern, so erkennt man einen grundlegenden Unterschied. Diese Industrien sind erwachsen auf der Basis wissenschaftlicher Arbeiten der letzten Jahrzehnte. In der Lackindustrie ist die Entwicklung anders verlaufen. Sie ist aus dem Meisterbetrieb der vergangenen Jahrhunderte entstanden. Die Grundlage des Meisterbetriebs ist die empirisch gewonnene Erfahrungstatsache. Aus diesem Grunde ist eine wissenschaftliche Bearbeitung der Probleme des Lack-, Anstrich- und Pigmentgebietes notwendig. Bearbeitet werden sollen vornehmlich allgemeine Fragestellungen, die einen größeren Kreis interessieren. Die vorgesehenen Arbeiten lassen sich in folgende Gruppen einteilen: Pigmente, Lackrohstoffe, Lacke und Anstrichstoffe, Prüfverfahren, Anwendungstechnik und Verar-