

Zu demselben Ergebnis gelangte A. Cope<sup>4)</sup> auf anderem Wege. Bei der katalytischen Reduktion des Acyloins VII entsteht neben dem Glykol vom Fp 141–141,5 °C eine isomere Verbindung, Fp 71,5–73,5 °C. Die trans-Konfiguration für das höherschmelzende Glykol wurde dadurch ermittelt, daß es im Gegensatz zu seinem Isomeren die Leitfähigkeit von Borsäure nicht erhöhte.

Mit Osmiumtetroxyd erhält man aus Bicyclo(4.2.0)octen-7.8 ein einheitliches cis-Glykol, Fp 67–68 °C. Da nur eines der beiden Isomeren gebildet wird, kann es nur dasjenige sein, welches aus dem sterisch begünstigten Osmiumtetroxyd-Addukt hervorgeht. In diesem sind der Sechsering und die beiden Hydroxyl-Gruppen trans-ständig, bezogen auf den Vierring VI. Es wäre noch zu prüfen, ob diese Verbindung mit dem von Cope beschriebenen cis-Glykol identisch ist, oder ob sie das dritte Isomere darstellt.

Es ist bemerkenswert, daß III nur sehr langsam Brom addiert. Sehr wahrscheinlich ist dieses Verhalten auf eine räumliche Abschirmung des Cyclobuten-Rings durch den hydrierten Sechsering zurückzuführen, denn Cyclobuten addiert nach den Angaben von R. Willstätter<sup>5)</sup> Brom momentan. Wider Erwarten verhält sich die Cyclobuten-Doppelbindung in III gegenüber Phenylazid sehr träge.

Bicyclo(4.2.0)octen-7.8 ist der bisher am leichtesten in größerer Menge zugängliche Cyclobuten-Kohlenwasserstoff.

Eingeg. am 12. Juni 1953 [Z 72]

### Eine photometrische Bestimmungsmethode für Seltene Erden

Von Prof. Dr. L. HOLLECK, L. HARTINGER und Dipl.-Chem. D. ECKARDT

Aus dem Chemischen Institut der Philosophisch-Theologischen Hochschule Bamberg

An verschiedenen Beispielen läßt sich zeigen, daß die Ausfällung eines Farblackes unterbleibt, wenn ein Komplexbildner mit genügend großer Komplexitätskonstante anwesend ist. So erweist sich die Sulfosalizylsäure für eine quantitative kolorimetrische Bestimmung Seltener Erden mit Aurintricarbonsäure als besonders geeignet. Diese gibt in ammoniakalischer Lösung bei An-

<sup>4)</sup> A. Cope u. E. Herrick, J. Amer. chem. Soc. 72, 983 [1950].

<sup>5)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 3986 [1907]

wesenheit von Sulfosalizylsäure mit Seltene Erden-Ionen eine Rotfärbung. Ohne Erden schlägt die Farbe der Reagenzlösung in gelb um. In Bild 1 wird an Hand von spektralphotometrischen Messungen gezeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist.

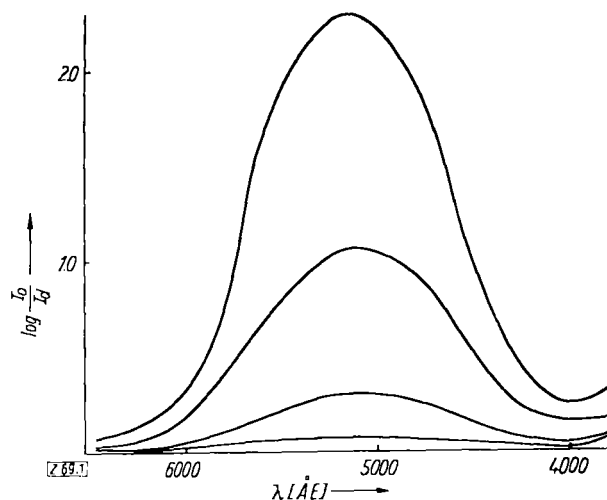


Bild 1

Absorptionsbande des La-Farbkomples in ammoniakalischer Lösung bei Steigerung der La-Konzentration jeweils um den Faktor 2

Diese Methode, die wir als „Komplekkolorimetrie“ bezeichnen, ist empfindlicher als die Heranziehung der Farblackbildung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung. 6 γ/cm<sup>2</sup> sind noch gut zu erfassen. Der Fehler beträgt hierbei weniger als 10 %. Für Reihenuntersuchungen verwendet man ein Photometer unter Benutzung eines für den Bereich 4000 bis 6000 Å durchlässigen Filters.

Die Methode ist auch für Aluminium anwendbar.

Eingeg. am 1. Juni 1953 [Z 69]

## Versamlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Krefeld

Uerdlingen, am 8. April 1953

B. HELFERICH, Bonn: Fortschritte in der Chemie einfacher Kohlenhydrate, insbesondere über N-Glucoside und verwandte Verbindungen.

Zunächst geht der Votr. kurz auf besondere Arbeiten aus der Literatur der letzten Jahre und auf einzelne Vorträge gelegentlich eines Symposions über die Chemie der Kohlenhydrate in London (24. und 25. März 1953) ein.

Es werden erörtert:

Die neuen Aufbaumethoden von H. O. L. Fischer (Berkeley, California) mit Hilfe von Nitromethan, die u. a. erstmalig in durchsichtiger Weise zur Cyclisierung von Aldohexosen zu Derivaten von Cycliten und zu aromatischen Substanzen führen. — Die neue Abbaumethode der Aldosoxime von F. Weygand (Heidelberg). — Die „Boivinose“ eines Herzglykosids (Ch. Tamm, Zürich) als Beispiel eines Zuckers mit eigentümlicher Konfiguration. — Die Totalsynthese der 2-Desoxy-d-ribose (F. Weygand). — Trifluoracetyl-Derivate der Kohlenhydrate (E. J. Bourne, Stacey, u. a.). — Infrarotspektren der Kohlenhydrate und ihre Auswertung für Konfigurations- und Konstitutionsfragen der Zucker. (S. A. Barker). — Feinbau von Polysacchariden am Beispiel des Laminarins (S. Peat). — Übertragung von Zucker-Resten in glykosidische Bindung auf andere Zucker durch Fermente. (J. S. D. Bacon; J. Edelman; D. J. Bell u. a.).

Im zweiten Teil des Vortrages werden ältere und neue Ergebnisse auf dem Gebiet der N-Glykoside erörtert. Nach einem systematischen Überblick über das Gebiet und einem Vergleich zwischen O-Glykosiden und N-Glykosiden werden die wichtigsten Möglichkeiten der Darstellung von N-Glykosiden besprochen, darunter auch die Gewinnung von Tetra-acetyl-glucosylamin und seine Verwendung zur Herstellung von N-glucosiden und von verwandten Verbindungen. Es werden die Amadori-Umlagerung

und die moderne Theorie der Osazon-Bildung behandelt. Die Einwirkung von Benzylamin auf Penta-acetylglucose ergibt eine sehr einfache Möglichkeit, 2,3,4,6-Tetra-acetyl-D-glucose zu gewinnen, außerdem auch zum Benzyl-amin-N-glucosid und zum Tetra-acetyl-D-glucosylamin (s. o.) zu kommen. Es werden die Eigenschaften von Monoacylhydrazonen einiger Aldosen mitgeteilt und es wird ein Weg beschrieben, mittels dieser Substanzen in einigen Fällen die acetylierten Aldehyd-Formen von Aldosen herzustellen.

Ein kurzer Ausblick auf die weiteren, vielleicht auch technischen Möglichkeiten der N-Glykoside beschließt den Vortrag.

H. [VB 466]

### GDCh-Ortsverband Berlin

am 11. Mai 1953

H. ZIMMER, Berlin: Versuche zur Einführung von funktionellen Gruppen in Zinn- und Blei-organische Verbindungen (nach Versuchen mit E. Endrulat, H.-G. Moslé und H.-W. Sparmann).

Nach einer kurzen Übersicht<sup>1)</sup> wurde über eigene Versuche berichtet.

a) Versuche zur Einführung der Carboxyl-Gruppe in Zinn-organische Verbindungen. Umsetzungen von Triphenylzinnbromid (I) mit Na-Malonester, Triphenylzinnlithium mit Brommalonester und Verseifungsversuche von Triphenylzinncyanid lieferten als Sn-organische Komponente nur Triphenylzinnhydroxyd. Die Reaktion von einem Mol I und einem Mol der Di-Grignard-Verbindungen von 1,4-Dibrombutan bzw. 1,4-Dibrombenzol und anschließende Zersetzung mit festem CO<sub>2</sub> lieferte nicht die erwarteten Produkte, wie 8-Triphenylzinn-n-valeriansäure bzw. p-Triphenylzinn-benzoesäure, sondern, obgleich das Molekularver-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. H. Gilman u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 5580 [1952].