

Chemiker-Tagung Hamburg

Am 16. Sept. wurde die diesjährige GDCh-Hauptversammlung feierlich in der Musikhalle der Stadt Hamburg eröffnet. Es schloß sich daran an die Ostwald-Gedenkfeier der *Deutschen Bunsengesellschaft*. Am Donnerstag, den 17. Sept., folgten Plenarvorträge. Über Ehrungen, Ansprachen und Vorträge dieser beiden ersten Tage berichteten wir in dieser Zeitschrift 65, 516 [1953]. (Vgl. auch „Nachrichten für Chemie und Technik“ 1, 158 [1953]). Am 18. Sept. begannen die Diskussionsvorträge in Parallelsitzungen:

Anorganische und technologische Vorträge

J. D'ANS, Berlin: *Wasserstoffperoxyd-Derivate und die katalytische Zersetzung von Persäuren.*

Durch einfache Methoden lassen sich einige der Persäuren, insbes. die Acetpersäure, leicht, auch ohne über 100proz. H_2O_2 zu verfügen, herstellen¹⁾.

Die dabei gefundenen einfachen Gesetzmäßigkeiten der katalytischen Erscheinungen sind auch bei Natriumhypochlorit-Lösungen angetroffen worden, die „katalysatorfrei“ viele Monate lang titerbeständig bleiben, aber durch kleinste Mengen Cuprit in alkalischer Lösung O_2 abgeben, ohne daß dabei Chlorat entsteht. Die Trockner bei der Leinöxydation sind ebensolche Katalysatoren, welche die primär gebildeten Peroxyde bzw. Hydroperoxyde zu weiteren Oxydationswirkungen aktivieren.

Es konnte bereits an einigen Beispielen gezeigt werden, daß diese Befunde von allgemeinerer Bedeutung sind.

Die hohe Empfindlichkeit vieler Derivate des Wasserstoffperoxydes gegen homogen gelöste, wie gegen suspendierte Katalysatoren berücksichtigend, konnten ohne Unfälle einige der recht explosiven Verbindungen aus der Gruppe der Peroxy-Derivate des Acetaldehyds hergestellt werden, von denen das erste Anlagerungsprodukt von O_2 an Acetaldehyd $(CH_3CHO)_2O_2$ als eine farblose, bei + 23 °C schmelzende Verbindung in analysenreinem Zustand hier hervorgehoben sei.

An diesen Arbeiten sind Dr.-Ing. J. Mattner und mehrere weitere Mitarbeiter verdienstvoll beteiligt.

Aussprache:

P. W. Schenk, Hannover: Der Verlauf des Peressigsäure-Zerfalls nach einer Gleichung 1. Ordnung beweist nicht den endothermen Zerfall unter Abspaltung von atomarem Sauerstoff, wenn der Zerfallsmechanismus nicht bekannt ist, da die Reaktionsordnung in einer Reaktionsfolge durch die langsamste Reaktion bestimmt wird. Vortr.: Das ist an sich richtig. Es sind aber noch mancherlei Tatsachen zu berücksichtigen, die für die ausgesprochene Ansicht mitzuwerten sind, so bei der Zersetzung nur die Bildung von O_2 , auch beim NaOCl, der Transport von O für sek. Oxydationen beim Leinöl oder z. B. Diphenylamin, das Eingehen der Konzentration des Katalysators in die Reaktionsordnung, die beim NaOCl unterdessen geklärt werden konnte. Die erste Ordnung bezieht sich ja allein auf die Acetpersäure. Simon, Dresden: Ist bei der katalytischen Zersetzung der Acetpersäure mittels Cupriten (bei der homogenen Katalyse) ein Primärstoß zu beobachten, denn es dürfte sich dann um Kettenreaktionen handeln, wie sie beim H_2O_2 in homogener Katalyse etwa mit Fe^{2+} oder Fe^{3+} bekannt sind. Cumolperoxyd, das wir in letzter Zeit untersucht, erleidet keine Zersetzung, sondern bildet verhältnismäßig stabile Salze. Vortr.: Ein Primärstoß ist bei keinem der vielen verschiedenartigen Versuche bisher aufgefallen.

E. THILO, Berlin: *Über die Hemmung der (β - γ)-Umwandlung des Dicalciumsilicates²⁾.*

Es wird gezeigt, daß die im allgemeinen auftretende Hemmung der Umwandlung der bei Zimmertemperatur metastabilen β -Modifikation des Ca_2SiO_4 in die stabile γ -Modifikation, die, falls sie stattfindet, unter „Zerrieseln“ verläuft, auf der Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Alkali beruht. Auf die Bedeutung dieser Tatsache für das gelegentliche Auftreten des Zerrieselns des gemahlten Zementklinkers wird hingewiesen.

O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: *Amorphe Alkoxyamide des Chroms und Kobalts.*

Es wird zusammenfassend berichtet über Verbindungen vom Typ $H_2NCr(OR)_2$ und $(H_2N)_2Co(OR)$ ($R = \text{Alkyl}$), die amorph und mehr oder weniger hochmolekular sind. Trotz ihres amorphen Charakters geben diese Verbindungen definierte Reaktionen, die zu ebenfalls amorphen aber definierten Reaktionsprodukten führen, die ihrerseits wieder definierten Umsetzungen zugänglich sind, ohne daß der amorphe Zustand verloren ginge. So läßt sich z. B. $H_2NCr(OC_4H_9)_2$ über verschiedene amorphe Zwischenstufen in das amorphe Kaliumnitrido-alkoxo-chromat (III) $[NCr(OC_4H_9)]K$ überführen, das beim Erhitzen unter N_2 -Abgabe disproportioniert unter Bildung des ebenfalls amorphen Chromnitrids Cr_2N , das in seiner Struktur völlig verschieden von dem durch thermischen Ab-

bau des kristallisierten CrN erhältlichen hexagonal kristallisierenden Cr_2N ist. Mit NH_4J in flüssigem NH_3 reagiert $[NCr(OC_4H_9)]K$ unter Bildung des ebenfalls amorphen $HNCrJ$.

R. SCHOLDER, Karlsruhe, und W. KLEMM, Münster: *Über neue Metallate mit Sauerstoff und Fluor als Liganden³⁾.*

R. Scholder: Erdalkalichromate(IV) (z. B. Ba_2CrO_4) können nach drei verschiedenen Methoden erhalten werden. Zu Erdalkalichromaten(V) gelangt man am besten durch thermischen Abbau von Chromaten(VI), denen gemäß der Formel $Ba_2(CrO_4)_2$ mindestens die berechnete Menge Base zugemischt wurde. Dargestellt wurden nicht nur die tertiären Chromate(V) $Ba_3(CrO_4)_2$, $Sr_3(CrO_4)_2$, Li_3CrO_4 , sondern auch Verbindungen vom Typus des Hydroxylapatits (z. B. $Sr_5(CrO_4)_3OH$). Die magnetochemischen Messungen von W. Klemm bestätigten sowohl bei den Chromaten(IV) wie bei den Chromaten(V) die analytisch ermittelte Wertigkeitsstufe. Dem von H. Lux 1946 beschriebenen blauen Natriummanganat(V) konnten eine ganze Reihe weiterer Manganate(V) an die Seite gestellt werden. Sie wurden vorzugsweise thermisch, zum Teil auch aus Lösung in sehr reiner Form dargestellt. Diese Untersuchungen sind gleichzeitig für die technische Manganat-Schmelze von besonderer Bedeutung. Weiterhin wurden durch Oxydation bei stark erhöhter Temperatur Erdalkaliferrate(IV) und Bariumkobaltat(IV) Ba_2CoO_4 erhalten, ebenso aus VO_2 und Erdalkalioxyd im Hochvakuum Meta- und Ortho-Vanadate(IV). Eine Reihe von Metallen lieferte in der 4. Wertigkeitsstufe einen neuen Verbindungstyp Ba_3MeO_5 ($Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$). Die röntgenographische Untersuchung der Ortho-Metallate(IV) ergibt, daß 2 verschiedene Gittertypen vorliegen müssen. Vom Molybdän wurden Erdalkali-Meta- und Ortho-Molybdate(IV) durch Wasserstoff-Reduktion von Molybdaten(VI), Meta-Molybdate(V) durch Symproportionierung aus Mo(IV) und Mo(VI) gewonnen. Weiterhin wurde beobachtet, daß ZnO und ebenso CdO mit Erdalkalicarbonaten unter Bildung von Oxosalzen vom Typus $BaZnO_3$ bzw. $BaZnO_3$ bei 1100° in Reaktion tritt. Den Hydroxosalzen 2-wertiger Schwermetalle können so entsprechende Oxometallate(II) an die Seite gestellt werden.

Die Untersuchungen zeigen, daß Oxo-Anionen zur Stabilisierung ungewöhnlicher Wertigkeitsstufen besonders geeignet sind. Im Sinne maximaler Gitterenergie bewährten sich als Kationen besonders die Erdalkalimetalle Barium und Strontium. Komplexchemisch sind die Oxo-Anionen MeO_5^{6-} von besonderem Interesse.

W. Klemm: Durch Einwirkung von elementarem Fluor auf Gemische von Alkalichlorid und Metallechlorid oder auf entsprechende Komplexverbindungen wurden die nachstehenden Fluorokomplexe des Kaliums gewonnen: K_2VIVF_6 (?), $KVVF_6$, K_2CrIVF_6 , $K_3FeIIIIF_6$, $K_2CoIIIIF_6$, K_2NiIVF_6 , $K_3NiIIIIF_6$, $K_3CuIIIIF_6$, $KRuVF_6$, K_2RhIVF_6 , K_2PdIVF_6 , $KAgIIIIF_6$, $KAuIIIIF_6$, K_2SnIVF_6 , K_2PbIVF_6 sowie in den meisten Fällen auch die entsprechenden Rubidium- und Caesium-Verbindungen. Mit Ausnahme der Ag- und Au-Verbindungen treten somit durchweg $[MeF_6]^{x-}$ -Komplexe auf. Die meisten dieser Verbindungen sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; der Charakter der Fluorokomplexe ist also von dem der entsprechenden Chloro-Komplexe stark verschieden. Nach dem magnetischen Verhalten ist $[NiF_6]^{2-}$ der einzige bisher bekannte Durchdringungskomplex mit Fluor-Liganden, während $[CoF_6]^{3-}$ der einzige normale Co(III)-Komplex ist. Die Mehrzahl der Gitterstrukturen konnte aufgeklärt werden. Bei den $[MeF_6]^{2-}$ -Strukturen treten ein kubisches, ein hexagonales und ein trigonales Gitter auf; es zeigte sich eine Abhängigkeit von der Größe des Zentralteilchens und von der des Alkali-Ions. Die Salze mit $[MeF_6]^{1-}$ -Ionen kristallisieren im $BaGeF_6$ -Typ, die mit $[MeF_6]^{3-}$ -Ionen im K_2FeF_6 -Typ.

Ließ man Sauerstoff auf Gemische von Kaliumoxyd und Schwermetalloxyd einwirken, so erhielt man unter geeigneten Bedingungen $KCuIIIIO_2$, $K_2NiIVIO_3$, $KFeIIIIO_2$, $K_2FeIVIO_4$, K_2FeVO_4 ; außerdem ist die Existenz von $KCoVO_3$ wahrscheinlich. Die chemischen und magnetischen Eigenschaften dieser Oxo-komplexe werden beschrieben. — Die Versuche über Fluorokomplexe wurden von E. Huss, R. Hoppe, E. Weise und W. Brandl, die über Oxokomplexe von K. Wahl ausgeführt.

Aussprache:

Schmitz-DuMont, Bonn: Die Untersuchungen Prof. Scholders zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen Kationenradius und der Stabilität der dargestellten Oxosalze besteht. Mit steigendem Kationenradius steigt die Stabilität zunächst an. Es ist aber zu erwarten, daß ein Maximum durchschritten wird. Es ist die Frage, bei welchem Kationenradius in einer bestimmten Systemreihe das Maximum der Stabilität erreicht wird. In der Reihe der Erdalkaliman-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 368, 486 [1951]; 64, 448 [1952]; 65, 368 [1953].

²⁾ Vgl. Z. anorg. allg. Chem. 273, 28 [1953].

³⁾ Beide Vorträge erscheinen ausführlich in dieser Ztschr.

ganate(V) scheint das Stabilitätsmaximum bei einem Kationenradius > der Radius des Ba^{2+} zu liegen. In der Reihe der Erdalkalimolybdate(IV) ist vielleicht das Maximum schon eher erreicht. In der Reihe der Erdalkalimanganate(V) ist nur das Sr- und Ba-Salz beschrieben. Ist mit der Existenz des Mg- und Ca-Salzes überhaupt nicht zu rechnen? Sind in der Reihe der Erdalkalimolybdate(V) Anzeichen vorhanden, daß etwa das Ba-Salz weniger stabil als das Sr-Salz ist? *Vortr.*: Nach den bisherigen Untersuchungen ist es wenig wahrscheinlich, daß ein Ca- bzw. Mg-Manganat(V) dargestellt werden kann. Das Bariummanganat(V), $Ba_3(MnO_4)_2$, ist thermisch erheblich beständiger als die Sr-Verbindung. Ganz allgemein scheint bisher das Maximum der Stabilität bei den Ba-Verbindungen, also bei dem Kation mit dem größten Ionenradius zu liegen. So liegt die Temperatur, bei der die H_2 -Reduktion von Erdalkalimolybdat(VI) zu Erdalkalimolybdat(IV) einsetzt, bei $MgMoO_4$ am tiefsten, bei $BaMoO_4$ am höchsten. Vergleichende Versuche über die thermische Beständigkeit der Metamolybdate(V) von Ba und Sr (Ba bzw. $Sr(MoO_3)_2$) wurden bisher nicht durchgeführt. *Thilo*, Berlin: Aus Ihren Befunden ist wohl zu schließen, daß das Additionsvermögen des Na_2MnO_4 für NaOH dem Verhalten des Na_2PO_4 und Na_2MnO_4 entspricht? *Vortr.*: Diese Analogie besteht tatsächlich; nach *Menzel* kristallisiert das tert. Natriumphosphat $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ aus alkalischer Lösung unter gleichzeitiger Addition von 0,1 bis etwa 0,25 Mol NaOH, das in das Gitter eingebaut wird. Das blaue, aus etwa 35proz. Natronlauge kristallisierende Natriummanganat(V) entspricht stets exakt der Formel $Na_3MnO_4 \cdot 10 H_2O$. Zum Vortrag *Klemm*, *Thilo*, Berlin: Sind nun alle Oxydationsstufen der ersten Reihe der Übergangselemente bekannt? *Vortr.*: Ja.

K. SCHOENEMANN, Darmstadt: *Chemische Technologie und Marktanalyse zur Sicherung industrieller Entscheidungen (dargestellt an Willstätters Erfindung der Glucose-Herstellung aus Holz).*

Die neueste Entwicklung der Holz-Verzuckerung mittels höchstkonzentrierter Salzsäure (41 %) ist ein typisches Beispiel dafür, welche Fortschritte die chemische Technologie in den letzten Jahren gemacht hat und welche klare Beurteilung der wirtschaftlichen Aussichten eines neuen Verfahrens sie — in Kombination mit der Marktanalyse — ermöglicht.

Das Verfahren, das in den dreißiger Jahren unter der Autarkiepolitik zur Fabrikation ausgebaut worden war (Rheinau 5000 t, Regensburg 20000 t Rohzucker pro Jahr), erwies sich 1948 als völlig unwirtschaftlich, weil die damaligen Hauptprodukte Hofe und Sprit entwertet waren, die Ausbeute an der wertvollen Kristallglucose zu gering und der Fabrikationsaufwand zu hoch war. Durch eine sehr eingehende Aufklärung der Grundvorgänge ist es aber gelungen, die Ausbeute aus 100 kg Holz-Trockensubstanz auf 31 kg Kristallglucose-Hydrat (entsprechend 76% der im Holz vorhandenen Glucose) und 30,5 kg nichtkristallisierbare Zucker zu steigern. Die 41proz. Salzsäure wird durch einen nunmehr stark vereinfachten Destillationsprozeß wiedergewonnen.

Für eine Standardanlage von 1000 moto Kristallglucose errechnen sich die Herstellungskosten auf Preisbasis Winter 1952/53 zu DM 52.— %kg. Damit kann das Rheinauer Verfahren ohne staatlichen Schutz neben dem Rübenzucker (gesetzlich zugewilligte Herstellungskosten DM 77.— %kg) und neben der Mais-Glucose bestehen. In USA liegen die Herstellungskosten mit 5 cts/lb nicht höher als die aus Mais, dem Prototyp des hochrationalisierten Agrarprodukts. Die Verwendung von Sägespänen wird die Herstellungskosten auf ca. DM 40.— %kg senken, und die schon angelaufene Nutzung des Lignins für Kunstharz wird sie noch weiter erniedrigen.

Das Ziel ist nicht die Konkurrenz gegen die bisherigen Produkte, sondern die Erschließung neuer Arbeitsgebiete durch Weiterveredlung zu Sorbit, Glycerin, Gluconsäure u. a. Produkte, die sich in USA, begünstigt durch strukturelle Verschiebungen (petrochemistry), bereits zur Großfabrikation entwickeln.

Die Holzverzuckerung eröffnet die Möglichkeit, die Wirtschaft von Waldgebieten zu beleben, den Wald als Nahrungsquelle zu nutzen und ihn (durch Steigerung seiner Rentabilität) als beste Sicherung gegen die Gefährdung des Wasserhaushaltes und des biologischen Gleichgewichts der Natur zu erhalten.

C. T. KAUTTER, Darmstadt: *Großtechnische Herstellung von Blausäure nach Andrussov*⁴⁾.

Die Synthese der Blausäure aus Methan, Ammoniak und Luft an Platin-Katalysatoren wurde vor ca. 25 Jahren in den Forschungslaboratorien der BASF ausgearbeitet (*Andrussov*). Eine wirtschaftliche Ausbeutung hatte das Verfahren aus den verschiedensten Gründen nicht gefunden. Bei der großen wirtschaftlichen Bedeutung, die die Blausäure gerade im letzten Jahrzehnt auf der ganzen Welt für die Herstellung von Kunststoffen angenommen hat, erschien es sinnvoll, die technischen Möglichkeiten des Verfahrens zu studieren. Es wurde, wohl erstmalig in Europa, seit mehreren Jahren eine entsprechende Großanlage aufgebaut und betrieben.

Einzelheiten des Aufbaues, der Katalysatoranordnung, Durchsatzmengen, Ausbeuten und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens werden angegeben und die Zukunftsmöglichkeiten, auch im Vergleich zu anderen Verfahren, diskutiert.

⁴⁾ Erscheint ausführlich in Chemie-Ingenieur-Technik.

B. WAESER, Elmshorn b. Hamburg: *Korrosionsprobleme.*

Von der Eisen-Stahl-Weltproduktion, die zwischen 1890 und 1923 ungefähr 1,8 Milliarden t ausmachte, sind rund 40 % oder 0,7 Milliarden t durch Korrosion zerstört worden. Trotz aller Bemühungen ist speziell bei Eisenhochbauten noch immer damit zu rechnen, daß in jedem Vierteljahrhundert ein Drittel nutzlos zugrunde geht. In der Bundesrepublik müssen jährlich 1,5 Milliarden DM ausgegeben werden, um allein den mechanischen Verschleiß an Maschinen und Lagern auszugleichen. Die deutsche Bundesbahn wendet jährlich den gleichen Betrag auf, um die Schäden an Eisenkonstruktionen, Signalanlagen, rollendem Material usw. zu beheben. Die auf metallurgischem Gebiete bes. bezüglich hochhitzeständiger Legierungen sowie hinsichtlich Rostschutz, Oberflächenbehandlung und Inhibitions-mittel-Verwendung erzielten Fortschritte werden aufgezeigt.

H. HAHN, Kiel: *Über die Strukturen der Chalkogenide des Galliums, Indiums und Thalliums.*

Nach einer Übersicht über die bisher dargestellten Chalkogenide des Galliums, Indiums und Thalliums werden die Strukturen dieser Verbindungen eingehend besprochen.

Bei den 3wertigen Verbindungen sind die Strukturen der Oxyde bereits länger bekannt. Die Strukturen des Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 ⁵⁾, In_2S_3 und In_2Te_3 ⁶⁾ sind von uns vor längerer Zeit bereits aufgeklärt worden. Bei der Wurtzitform des Ga_2S_3 ergab sich nach neueren Untersuchungen eine Überstruktur, die zu einer größeren Zelle mit einer geordneten Verteilung der Metallatome führt, mit $a = 6,37$ Å; $c = 18,05$ Å; $c/a = 2,833$ mit 6 Molekeln Ga_2S_3 , Raumgruppe $C_3^2-C 6_3$. Die Struktur leitet sich von der Wurtzitstruktur ab, indem, entspr. der größeren Zelle, entlang einer Schraubenachse in der c-Richtung Metallatome aus den Metallagen des Wurtzits entfernt sind. Unbekannt ist bei den 3wertigen Verbindungen bisher nur noch die Struktur des In_2Se_3 . Nach eigenen Untersuchungen kristallisiert es ebenfalls in zwei Modifikationen, von denen sich die Hochtemperaturmodifikation aus der Schmelze in dünnen, sehr weichen graphitähnlichen Kristallen ausscheidet. Drehkristallaufnahmen machen eine hexagonale Zelle mit $a = 3,99$ Å; $c = 19,0$ Å; $c/a = 4,76$ mit 4 Molekeln In_2Se_3 wahrscheinlich. Die bevorzugte Bildung von Strukturen mit tetraedrischer Koordination bei diesen Verbindungen wird mit der Stellung des Galliums, Indiums und Thalliums im Periodensystem erklärt.

Bei den Chalkogeniden der Zusammensetzung MeX , bei denen keine Oxyde bekannt sind, war bisher nur die Struktur des $TlSe^{7)}$ und $TlS^{8)}$ bekannt, die beide das gleiche Gitter haben, das von *Ketelaar* und Mitarbeitern⁷⁾ aufgeklärt worden ist. Nach neueren Untersuchungen von *Schubert*⁹⁾ hat auch $InTe$ dieselbe Struktur. Auf Grund dieser Struktur ergab sich, daß in diesen Verbindungen 1- und 3wertige Metallionen vorhanden sind. Vor kurzem gelang uns auch die Aufklärung der Struktur des GaS und $GaSe$. Beide haben die gleiche hexagonale Struktur mit den Gitterkonstanten: GaS : $a = 3,57$ Å; $c = 15,4$ Å; $c/a = 4,323$; $GaSe$: $a = 3,75$ Å; $c = 15,95$ Å; $c/a = 4,251$ mit 4 Molekeln in der Elementarzelle; Raumgruppe D_{6h}^4 . Die nähere Untersuchung ergab eine Schichtenstruktur mit der Schichtenfolge S Ga Ga S mit Metall-Metallbindungen, ähnlich wie bei den Quecksilber(I)-halogeniden, wobei jedes Gallium von 3 Schwefel und einem Gallium in einem etwas verzerrten Tetraeder umgeben ist. Im Gegensatz zu den entspr. Thallium-Verbindungen sind hier keine 1- und 3wertigen Gallium-Ionen im Gitter, sondern es erfolgt eine Aneinanderlagerung zweier Galliumatome unter Spinkompensation, was bereits von *Klemm* und *v. Vogel*¹⁰⁾ auf Grund des Diamagnetismus dieser Verbindungen angenommen wurde. $GaTe$ hat eine kompliziertere, wahrscheinlich auch schichtenartige Struktur. Auf Grund von Drehkristall- und Goniometeraufnahmen ergab sich eine monokline Elementarzelle mit den wahrscheinlichen Dimensionen $a = 12,7$ Å; $b = 4,0$ Å; $c = 14,99$ Å; $\beta = 103,9^\circ$ mit 12 Molekeln $GaTe$. Der Unterschied in den Strukturen bei den Gallium- und Thallium-Verbindungen wird mit der größeren Tendenz des Thalliums zur 1-Wertigkeit erklärt.

Bei den Verbindungen der Zusammensetzung Me_2X , deren Existenz in fester Phase nur beim Thallium sichergestellt ist, konnte bisher nur die Struktur des $Tl_2S^{11)}$ aufgeklärt werden; es hat ein etwas verzerrtes Antischichtengitter vom CdJ_2 -Typ.

⁵⁾ H. Hahn u. W. Klingler, Z. anorg. Chem. 259, 135 [1949].

⁶⁾ H. Hahn u. W. Klingler, ebenda 260, 97 [1949].

⁷⁾ J. A. Ketelaar, W. H. Thart, M. Moerel u. D. Polder, Z. Kristallogr. 101, 396 [1939].

⁸⁾ H. Hahn u. W. Klingler, Z. anorg. Chem. 260, 110 [1949].

⁹⁾ K. Schubert u. Mitarb., Naturwiss. 40, 269 [1953].

¹⁰⁾ W. Klemm u. U. v. Vogel, Z. anorg. Chem. 219, 49 [1934].

¹¹⁾ J. A. Ketelaar u. E. W. Gorter, Z. Kristallogr. (A) 101, 367 [1939].

P. EHRLICH, Hannover: Über das Calciummonochlorid¹²⁾.

Im Gegensatz zu älteren und neueren Literaturangaben konnte in einigen Fällen Calciummonochlorid durch langsames Abkühlen von auf 1000 °C erhitzten Schmelzen ($\text{CaCl}_2/\text{Ca} = 1:1$) als schwach gelblich gefärbtes Salz erhalten werden, das in seinem Aussehen weitgehend dem Glimmer gleicht und in seinem Molvolumen gegenüber der additiven Geraden eine auffallend große Kontraktion (20%) aufweist.

Die Präparate geben ein eigenes Röntgendiagramm, das mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen tetragonal mit einem Achsenverhältnis $c/a = 1,78$ indiziert werden konnte; die Elementarzelle enthält 2 Molekeln. Das Gitter besteht aus gewellten Calcium- und Chlor-Schichten. Daß der für das Ca^{++} -Ion zu erwartende Paramagnetismus nicht gefunden wurde, kann damit erklärt werden, daß die einsamen Elektronen der Ca^{++} -Ionen innerhalb der Schichten, in denen diese nahe benachbart sind, ihre Spinmomente gegenseitig kompensieren.

Aussprache:

G. Wehner, Bitterfeld: Bei Herstellung von CaCl_2 unter Argon-Atmosphäre bilden sich farblose Kristalle, die ein eigenes Gitter aufweisen. Bei Zutritt von Stickstoff entstehen rote Kristalle mit starker Doppelbrechung mit wiederum neuartigem Gitter, die in allen Fällen analysiert der Verbindung Ca_2NCl entsprechen und bei Einwirkung von Wasser unter Abgabe von Ammoniak neben Wasserstoff zerfallen. Es wird für wahrscheinlich gehalten, daß die reinen Subverbindungen farblos sind, während die verschiedentlich in der Literatur als rot gefärbt beschriebenen Präparate durch Anwesenheit von bisher unbekannten, sowohl Stickstoff als auch Halogen enthaltenden Verbindungen ihre Farbe erhalten. H. Schäfer, Stuttgart, bestätigt, daß im System Ba/BaCl_2 nur dann rot gefärbte Salze gefunden wurden, wenn die Arbeitsbedingungen nicht einwandfrei waren. O. Schmitz-DuMont, Bonn: Ist Calciummonochlorid eine thermodynamisch stabile Verbindung bzw. sind Anzeichen vorhanden, daß es exotherm in metallisches Ca und CaCl_2 zerfällt? Vortr.: Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind geplant.

K. CRUSE, Aachen: Titration mit Hochfrequenz¹³⁾.

L. HOLLECK, Hamburg: Wasserstoffbrücken und elektrochemisches Verhalten aromatischer Verbindungen.

Vortr. berichtete zunächst über Untersuchungen an o-, m- und p-substituierten aromatischen Nitro- und Carbonyl-Verbindungen¹⁴⁾.

Die Reduktionspotentiale chelatisierter Benzaldehyde liegen bei negativeren Werten als man nach der Reihung der nicht chelatisierten Verbindungen erwarten könnte, während die Reduktion der entsprechenden aromatischen Nitro-Verbindungen mit inneren H-Brücken Abweichungen in Richtung positiver Potentiale zeigen.

Durch eine Chelatation, welche die $-\text{CO}-$ Gruppe einschließt, wird diese erschwert reduziert, während bei Nitro-Gruppen, die in das System einer inneren H-Brücke einbezogen sind, die freiliegende N—O-Bindung, an der schließlich die Reduktion angreifen wird, erleichtert reduziert wird.

H-Brücken zur Nitroso-Gruppe bewirken wie bei der Carbonyl-Gruppe eine Erschwerung der Reduzierbarkeit. Eine H-Brücke liegt danach im Falle des 2-Nitroso-1-naphthols im Gegensatz zum 1-Nitroso-2-naphthol vor.

Die Existenz der innermolekularen H-Brücken des Typs $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ läßt sich auf Grund polarographischer Messungen eindeutiger feststellen als durch UR-Aufnahmen.

Aussprache:

Simon, Dresden: Sind bei Ihren optischen Messungen nicht auch Depressionen der OH- und NH-Schwingungen beobachtet, die für H-Brücken charakteristisch sind? Vortr.: H-Brücken des Typs $\text{OH} \cdots \text{O}$ sind durch die starken Assoziationsbande eindeutig festgestellt; hier waren Intensitätsmessungen nicht notwendig. Bei den von uns untersuchten Verbindungen mit H-Brücken des Typs $\text{NH} \cdots \text{O}$ konnten angesichts der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in CCl_4 Intensitätsmessungen nicht vorgenommen werden.

JOH. F. EHLERS, Berlin: Komplexe Kationen im Natrium-Phenol-Resol¹⁵⁾.

Novolake und Resole unterscheiden sich chemisch und in der Form der Molekeln. Novolake sind lineare Molekeln von Mehrkernphenolen mit Methylen-Brücken und härten nicht, Resole Kugelmolekeln der Alkohole von Mehrkernphenolen mit Äther-Brücken und härten zu stark vernetzten Systemen. Zweifach

reaktives Phenol für Novolak und dreifach reaktives für Resol wäre nach den bekannten Theorien der Harzbildung zu folgern.

Der Aldehyd-Gehalt im Ansatz kann den Unterschied nicht begründen; das Anwachsen des molaren Verhältnisses Aldehyd-Phenol von 0,7 auf 1 ist bestimmt nicht groß genug, um von eindeutigen Kettenmolekeln ausgesprochener Phenole zu Kugelmolekeln oder Vernetzungszentren der Alkohole zu führen. Es könnte nur eine Tendenz bewirken. Wohl aber begründen das Carbenium-Kation des p-Oxybenzylalkohols in saurem Medium und die komplexen Kationen des o-Alkohols und des o-p-Dialkohols mit Natrium in basischem die Unterschiede selbst bei gleichem Aldehyd-Gehalt. Diese komplexen Kationen bestehen im Resol neben freien Alkoholen und härten zu komplexen Kationen aus o-o'-Dialkoholen von Mehrkernphenolen. Im Natrium-Resol bleiben auch bei Säurezusatz die komplexen Kationen erhalten, auch nach der Salzbildung bleiben sie Resole und werden nicht zu Novolaken mit Alkohol-Gruppen. Die Kondensationsreaktion der p-Alkohol-Gruppen wird aber zu einer Reaktion des Carbenium-Kations und verläuft für die technische Anwendung auch ohne Wärmezufuhr genügend rasch.

Ammoniak-Resole können als Derivate des Trimethylammonium-Kations aufgefaßt werden, bei dem dreifach reaktiver Stickstoff den Kern der Grundmolekeln bildet.

Es scheinen auch andere Metalle zur Komplexbildung mit o-Alkohol befähigt, wobei die Koordinationszahl aber nicht immer gleich sein muß. Bei Barium scheint sie z. B. 12 statt 6 bei Natrium zu sein.

H. TOLLERT, Hannover: Die Wirkung der Magnus-Kraft auf sedimentierende Teilchenschüttungen sowie laminar strömende Lösungen und Gasgemische¹⁶⁾.

1.) Es werden die Bedingungen beschrieben, unter denen ein Quertrieb (in der Flugtechnik „Auftrieb“ genannt) in einer Zirkulationsströmung mit Translationsgeschwindigkeit als Wirkung der Magnus-Kraft auftritt. Dazu werden die kennzeichnenden Größen wie Reynoldsche Zahl, dimensionslose Widerstands- und Quertriebszahl und die Prandtl'sche Grenzschichtdicke auf Teilchenschüttungen (Glas- und Stahlkugeln, Rohrzuckerglobuli, Sand und Gries) angewandt, die in mit Luft, Wasser oder Glycerin gefüllten Glasrohren sedimentieren. Die theoretische Erwartung der Anreicherung der Teilchen im Geschwindigkeitsmaximum wird experimentell quantitativ bestätigt. Bei Stahlkugeln in Glycerin beträgt sie 25 %. Bestehen die Schüttungen aus zwei Komponenten verschiedener Größe, so reichern sich die größeren Teilchen bevorzugt im Geschwindigkeitsmaximum an. Dieser Vorgang der sedimentierenden Teilchenschüttung wird als Modell einer laminar strömenden Lösung und eines laminar strömenden Gasgemisches aufgefaßt.

2.) Es werden in unter Druck durch Kapillaren strömenden Mischungs-lösungen (0,4 n ZnSO_4 in 0,4 n HCl und 0,5 n LiCl in 0,5 n HCl, $v = 45$ cm/s) Konzentrationsverschiebungen aus dem wandnahen Bereich in den achsennahen durch Dichtemessungen mit Hilfe des Schwebekörperprinzips von Kohlrausch und Hallwachs und des Haber-Löweschens Interferometers festgestellt. Gemäß Abschnitt I kann vermutet werden, daß es sich bevorzugt um die Diffusion der großen Ionen (ZnSO_4 bzw. LiCl) hierbei handelt. Die von ihnen mitgeführte Hydrat-Hülle kann im Falle des LiCl auf Grund gesicherter Literaturwerte bemerkenswert genau bestätigt werden (21,3 Molekeln Wasser gefunden gegen 21,0 berechnet). Dieser Diffusionsstrom senkrecht zur Strömungsrichtung ist unabhängig von einer Röhrenströmung. Er konnte auch in einer freien Konvektionsströmung (konz. KCl-Lösung) quantitativ nachgewiesen und in einer Beziehung zwischen Geschwindigkeitsgradient und Konzentrationsgradient dargestellt werden, z. B. diffundieren 70 Molekeln KCl/Molekel Wasser in einem Geschwindigkeitsgradienten von $10^4 \text{ Å}/10^{-8} \text{ s}$ senkrecht zur Strömungsrichtung zum Strömungsmaximum.

3.) In einem Ranqueschen Wirbelrohr werden die Strömungsvorgänge als Wirkung eines Rankineschen Doppelwirbels gedeutet und die bei Verwendung von Luft im Kaltgasanteil auftretende Sauerstoff-Anreicherung, die zu 0,17 Vol.-% experimentell gefunden wurde, als Wirkung des Quertriebs betrachtet. Auf Grund der in allen drei Phasen nachgewiesenen Wirkung des Quertriebs als Folge der Magnus-Kraft wird für den Diffusionsstrom senkrecht zur Strömungsrichtung laminar strömender Lösungen und Gasgemische die Bezeichnung „Strömungsdiffusions-Effekt“ vorgeschlagen.

¹⁶⁾ Erscheint ausführlich in Chemie-Ingenieur-Technik.

¹²⁾ Vgl. auch P. Ehrlich u. L. Gentsch, Naturwiss. 40, 460 [1953].

¹³⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 237 [1953].

¹⁴⁾ L. Holleck u. H. J. Exner, vgl. diese Ztschr. 64, 430 [1952];

L. Holleck u. H. Marsen, Z. Elektrochem., im Druck.

¹⁵⁾ S. a. Kunststoffe 40, 151 [1950]; Kolloid-Z. 130, 161, 137, 145, 132, 2, 7 [1953].

A. SCHÖBERL, Hannover: Über den Chemismus der Cyanid-Spaltung von Diaminodisulfiden¹⁷⁾.

Das genaue Studium der für die Eiweiß- und Fermentechemie wichtigen Cyanid-Spaltung von Cystin hat ein neues, bemerkenswertes Problem aufgeworfen. Es zeigte sich nämlich, daß das primär dabei neben dem Mercaptan entstehende Rhodanid eine Cyclisierung zu einem Thiazolin-Derivat erleidet. Damit ergab sich die Frage, ob diese Reaktionsfolge zu verallgemeinern war und ob damit ein neuer Weg in die Thiazolin-Chemie zur Verfügung stand. Es ließ sich in der Tat an weiteren Beispielen feststellen, daß die aus Diamino-alkyldisulfiden mit freien, einfach alkylierten oder arylierten β, β' -ständigen NH_2 -Gruppen primär gebildeten Rhodanide in Thiazoline bzw. Thiazolidine umgelagert werden. Der Ringschluß verläuft bemerkenswert leicht. Aus Cystamin entstand so das 2-Aminothiazolin. Auch bei dem Di-(α -phenyl- β -methyl- β -methylamino-äthyl)-disulfid trat Cyclisierung des Rhodanids zu einem Thiazolidin-Derivat ein, das neuerdings in der Therapie des Bronchialasthmas eine Rolle spielt.

Substitution der NH_2 -Gruppen durch Acyl-Reste verhindert den Ringschluß. So ließ sich aus N,N'-Dibenzoylcystamin das Benzoylamino-äthylrhodanid isolieren und auch bei der Spaltung der entsprechenden Acetyl-Verbindung konnte die Mercaptan-Bildung nachgewiesen werden. Letzteres war auch bei dem Di-(ureido-äthyl)-disulfid der Fall. Ebenfalls eine Rhodanidcyclisierung, und zwar zu 2-Phenylaminothiazolin wurde bei der Cyanid-Spaltung von Dithiodiglykolsäureanilid beobachtet. Auch γ -ständige NH_2 -Gruppen können noch Ringschluß verursachen. So führte die Umsetzung von Homocystamin mit Cyanid zur Bildung des bisher noch nicht bekannten 2-Aminopentthiazolins. Die bei diesen Disulfid-Spaltungen gemachten Erfahrungen ermöglichten es schließlich noch, auch die Cyanid-Einwirkung auf das neuerdings wichtig gewordene Homocystin aufzuklären.

F. KRÖHNKE und ISOLDE VOGT, Säckingen Neues über Pyridinium-Aufspaltungen (vorgetr. von F. Kröhnke)¹⁸⁾.

Es sind zwei prinzipiell neue Wege der Aufspaltung von Pyridinium-Ringen gefunden worden. Der eine geht von N-Vinylpyridiniumsalzen aus und beläßt den Pyridinium-Stickstoff als Amino-Gruppe am Vinyl-Rest. Es entstehen farbige Basen, deren chemisches Verhalten und deren Ultrarot-Spektrum mit ihrer Formulierung als Enamine im Einklang ist. Die Spaltung zu den Desoxybenzoinen, von denen zahlreiche auf diesem präparativ günstigen Wege dargestellt wurden, gelingt leicht und quantitativ. Nach einer etwas anderen Verfahrensweise erhält man statt der Desoxybenzoine die entsprechenden α -Aminoalkohole. Der andere Weg der Pyridinium-Aufspaltung besteht darin, daß Benzylpyridiniumsalze die Neigung zeigen, sich unter reversibler Ringöffnung in 2-Stellung mit Aceton usw. oder mit Piperidin zu verbinden. Diese Öffnung wird irreversibel, wenn man die α, ω -ständigen H-Atome durch Dehydrierung beseitigt und so ein durchkonjugiertes System von Doppelbindungen herstellt, ein Vorgang, der durch bestimmte Substituenten stark gefördert wird.

R. HUISGEN, München: Darstellung und Eigenschaften mittlerer Ringe¹⁸⁾.

Die „mittleren“ Ringe (7–12 Glieder) nehmen hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Reaktionen keine Übergangsstellung zwischen den „gewöhnlichen“ Ringen (5–6 Glieder) und den wie offenkettigen Verbindungen reagierenden, daher chemisch uninteressanten „großen“ Ringen ein. Sie bekleiden eine Ausnahme-stellung in Konstellation, Energieinhalt, schwerer Bildung und chemischer Reaktivität.

Die bekannte innermolekulare Friedel-Crafts-Acylierung von γ -Phenyl-buttersäure-chlorid zu α -Tetralon läßt sich unter geeigneten Bedingungen zur Synthese von Benzo-cyclenonen mit mittleren und großen Ringen heranziehen. Die Darstellung der ω -Phenyl-fettsäuren und ihre präparative Cyclisierung nach einem Verdünnungsverfahren zu 7- bis 23-gliedrigen Ringketonen werden beschrieben. Die Acylierung findet zunächst in der o-Stellung, vom 13-gliedrigen Ring an gegen die p-Position statt zu Ringgebilden vom Ansa-Typ.

Während Benzo- und Naphtho-cyclenone mit gewöhnlichem und solche mit großem Keton-Ring eine coplanare Einstellung von Kern und Carbonyl-Gruppe gestatten, bekundet sich in einer sterischen Hinderung der Mesomerie in den mittleren Ringen auf neue deren Sonderstellung. Dieses Verdrillungsphänomen tritt bei den funktionellen Derivaten der Ringketone besonders hübsch zutage, findet sich quantitativ noch stärker ausgeprägt bei den Iso-

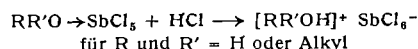
ximen dieser Ketone, also den Benz-lactamen, sowie bei den Benzo-cyclo-olefinen. UV- und IR-Absorption, Bromierungsgeschwindigkeit, Basizität und andere Kriterien werden zum Nachweis der Mesomeriebehinderung herangezogen. Die gleiche Erscheinung tritt bei α -Phenyl-indolen und -chinolinen auf, bei denen durch eine Polymethylen-Kette variabler Länge zwischen den Positionen 3 und 2' der Benzolkern aus der Ebene des Heterocyclus herausgedreht wird.

Aussprache:

Theilacker, Hannover: 1.) Ermöglicht das Kalottenmodell Schlüsse hinsichtlich der Konfigurationszuordnung der geometrisch-isomeren Hydrazone? 2.) Werden die Geschwindigkeiten der Brom-addition an die Benz-cyclo-olefine nicht auch vom Ortho-Effekt beeinflusst? 3.) In den über die m-Stellung des aromatischen Kerns gespannten mittleren Ringen sollte die benachbarte Methyl-Gruppe eine Verstärkung der Mesomerie-Hinderung zur Folge haben. Vortr.: 1.) Die Molekelmodelle geben zwar Anhaltspunkte zur Konfiguration der Hydrazone, ermöglichen aber keine sichere Entscheidung. 2.) Am Zustandekommen der RG-Folge $6 > 7 > 8$ sind sicherlich Mesomeriehemmung und Ortho-Effekt gleichsinnig beteiligt. Die Ausschaltung des störenden Ortho-Effekts gelang erst bei der Messung der RG-Konstanten der Bromsubstitution der Lactame, wo sich das Reaktionsereignis nicht in der Nähe der mesomerie-behinderten Stelle abspielt. 3.) Bislang wurde nur ω [p-Tolyl]-caprinsäure in den 13-gliedrigen m-Ring übergeführt; der Konstitutionsbeweis ist noch nicht abgeschlossen. Der genannte Effekt der Methyl-Gruppe ist nach den Erfahrungen in der Naphthalin-Reihe anzunehmen. Hesse, Erlangen: Ein mittlerer Ring-Effekt äußert sich auch in der abnehmenden Enolisierung von α -Diketonen. Vortr.: In den offenkettigen α -Diketonen wird die trans-Stellung elektrostatisch fixiert. Der durch Ringschluß erzwungenen cis-Konfiguration weicht das System durch Enolisierung aus. Nach einer Arbeit von Leonard (USA) findet bei nichtenolisierbaren cyclischen α -Diketonen im Gebiet der mittleren Ringe das Umlappen von cis nach trans statt. W. Treibs, Leipzig: Existiert bei der Friedel-Crafts-Acylierung eine ähnliche Bevorzugung des intramolekularen Verlaufs wie bei der Ketonsynthese aus der Carbonsäurestufe? Vortr.: Die „Ringbildungstendenz“ ist bei der Friedel-Crafts-Reaktion besonders klar ausgeprägt, wenngleich nur die gewöhnlichen Ringe von ihr profitieren. γ -Phenyl-buttersäure-chlorid läßt sich in Benzol als Lösungsmittel vorzüglich zu α -Tetralon cyclisieren.

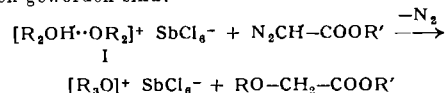
F. KLAGES, München: Über partiell alkylierte Hydroniumsalze.

Die Hydroniumsalze, worunter Vortr. alle sich vom OH_3 -Ion ableitenden Salze versteht, in denen noch mindestens ein H-Atom am Oxoniumsauerstoff steht, lassen sich in Form leidlich beständiger salzartiger Substanzen gewinnen, wenn man die Hydronium-Ionen mit komplexen Anionen, insbes. dem SbCl_6^- -Anion, kombiniert. Man erhält sie allgemein durch Umsetzung der Additionsprodukte der Äther, Alkohole und des Wassers an SbCl_5 (bzw. andere Komplexbildner) mit Chlorwasserstoff (bzw. anderen Halogenwasserstoffen) nach der Gleichung:



Da die Reaktion irreversibel ist, weisen alle Salze dieses Typus eine gewisse HCl-Tension auf und liefern exakt bestimmbare Dissoziationsdruckkurven, die Rückschlüsse auf ihre Bildungsenergie gestatten. Ihre Salznatur konnte durch Bestimmung der Leitfähigkeit in flüssigem SO_2 , die etwa der der Trialkyl-oxoniumsalze entspricht, bestätigt werden. Der gemeinsame saure Charakter aller Hydroniumsalze kommt vor allem darin zum Ausdruck, daß sie sämtlich mit Diazomethan zu den entspr. Trialkyl-oxoniumsalzen methyliert werden können.

Die sich von den Äthern ableitenden Dialkyl-hydroniumsalze bilden sehr beständige Ätherate des Typus I, in denen die Äthermolekel höchstwahrscheinlich durch eine Wasserstoff-Brücke an das Dialkylhydronium-Ion gebunden ist. Die Ätherat-Bildung ist mit ca. 5 kcal exotherm und führt zu einer Stabilisierung der Molekel, so daß zahlreiche Dialkyl-hydroniumsalze nur in Form derartiger Ätherate existenzfähig sind. Mit Diazoessigester setzen sich die Ätherate nach der folgenden summarischen Gleichung zu Trialkyloxoniumsalzen um, die auf diesem Wege präparativ leicht zugänglich geworden sind:



Die sich von den Alkoholen ableitenden Monoalkyl-hydroniumsalze sind wesentlich unbeständiger als die Dialkyl-Verbindungen und zeigen schon bei 0° C erhebliche Zersetzungsdruke. Bei der Einwirkung von Äthern gehen sie unter Verdrängung des Alkohols sofort in die Dialkylhydroniumsalze über.

Das nicht alkylierte Hydronium-hexachloroantimonat ist dagegen wieder sehr stabil und zeigt mit 160 °C (im zugeschmolzenen Rohr) bzw. 174 °C (unter 10 Atm. HCl) den höchsten bisher bei Hydroniumsalzen beobachteten Zersetzungspunkt.

Aussprache:

R. Holz, Obernburg/M.: Sind auch Untersuchungen über die Salzbindung sek. bzw. tert. Alkohole ausgeführt worden? Vortr.: Am Isopropylalkohol.

¹⁷⁾ Vgl. Dissertat. Magdalena Kawohl, TH, Hannover 1953.

¹⁸⁾ Erscheint in wesentlich erweiterter Fassung in dieser Ztschr.

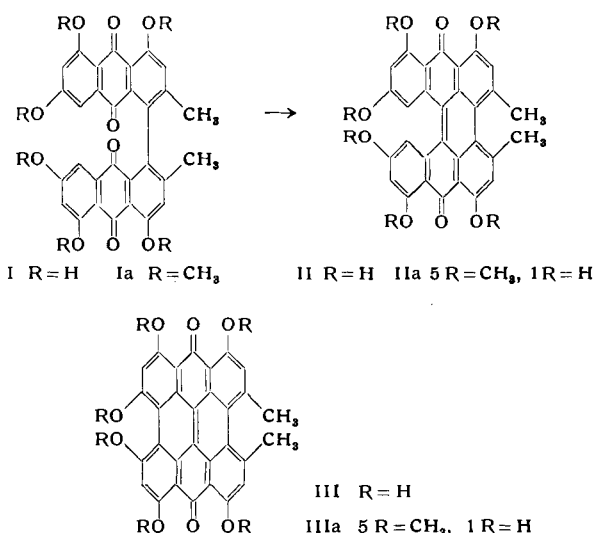
Z. STARY, Istanbul: Über den chemischen Bau der Aminopolysaccharide und die Beziehungen dieser Stoffe zur Konstitution und Biologie der Eiweißkörper.

Aminopolysaccharide (Mucopolysaccharide) sind Polysaccharide, die u. a. auch Hexosamin-Reste enthalten. Man kann sie in zwei Gruppen unterteilen: Neutrale Aminopolysaccharide enthalten neben Hexosaminen auch Hexosen (meist Galactose und Mannose), andere Aminopolysaccharide haben saure Eigenschaften, da sie Glukuronsäure-Reste und esterartig gebundene Schwefelsäure-Reste enthalten. Neutrale Aminopolysaccharid-Gruppen sind in den meisten tierischen Eiweißkörpern enthalten; nur wenige Proteine (z. B. Insulin, Hämoglobin u. a.) sind völlig frei von Kohlenhydrat-Gruppen. Die Molekel der meisten Proteine enthalten 4–6% Kohlenhydrat, doch gibt es zahlreiche Proteine, die weit größere Aminopolysaccharid-Gruppen enthalten und auch Stoffe, bei denen der Polysaccharid-Anteil weit größer ist als der Proteinanteil und die daher als protein-haltige Polysaccharide angesprochen werden müssen.

Untersuchungen des Vortr. haben gezeigt, daß das Blutserum große Mengen derartiger proteingebundener neutraler Aminopolysaccharide, neben kleineren Mengen saurer Aminopolysaccharide enthält. Feste Gewebe enthalten dagegen neben neutralen Aminopolysacchariden vor allem saure Aminopolysaccharide. Während die neutralen Aminopolysaccharide den Proteinmolekeln wahrscheinlich in Form von Lamellen aufliegen, besitzen die sauren Aminopolysaccharide die Struktur von Molekelfäden, sie sind daher zur Bildung von viscosen Lösungen und Gallerten besonders befähigt. Im Organismus des Menschen und der Tiere bilden sie Kitt- und Füllsubstanzen, die die Zwischenräume zwischen den Zellen und Gewebefasern in Form lockerer Gallerten ausfüllen und die einzelnen festen Gewebeelemente mit einander verkleben. Vortr. konnte zeigen, daß alle Organe erhebliche Mengen derartiger saurer Aminopolysaccharide enthalten, verhältnismäßig kleine Mengen enthält das Herz und die Muskulatur. Die alle Zwischenräume der festen Gewebe erfüllenden Polysaccharidgele hemmen das Vordringen pathogener Mikroorganismen in den Geweben und das Einnisten von Krebszellen in dem noch nicht erkrankten Gewebe. Andererseits sind rheumatische und allergische Erkrankungen von einer Vermehrung der Aminopolysaccharide in dem erkrankten Gewebe begleitet.

H. BROCKMANN, Göttingen: Die Synthese des Hypericins und die Isolierung des Pseudo-hypericins¹⁹⁾.

Der rote, photodynamisch wirksame *Hypericum*-Farbstoff Hypericin, dessen Konstitution vom Vortr. und Mitarbeitern aufgeklärt worden ist, wurde ausgehend von bekanntem 1-Bromemodin-trimethyläther synthetisch dargestellt. Die Verknüpfung von zwei Molekeln 1-Bromemodin-methyläther mit Kupferpulver nach Ullmann ergab das bisher unbekannte Ia. Das daraus durch Entmethylieren erhaltene I ließ sich mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure unter Belichtung nur mit Ausbeuten unter 1% in ein amorphes Produkt überführen, das in allen Eigenschaften mit Hypericin (III) übereinstimmte.



Um synthetisches Hypericin in größerer Menge und kristallisiert zu gewinnen, mußte zunächst die Darstellung des 1-Bromemodin-trimethyläthers verbessert werden. Nachdem das gelungen war,

¹⁹⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr. Vgl. auch diese Ztschr. 54, 223 [1941]; 55, 265 [1942]; 60, 77 [1948]; 61, 328, 336 [1949]; 64, 594 [1952].

konnten durch systematische Versuche Bedingungen ausfindig gemacht werden, unter denen Ia mit 65proz. Ausbeute in IIa übergeht. Dabei wurde eine α -Methoxy-Gruppe verseift. Photocyclisierung von IIa ergab fast quantitativ IIIa, das durch Phosphorsäure-Kaliumjodid zu III entmethyliert wurde. III wurde in größerer Menge kristallisiert erhalten und stimmte in allen Eigenschaften mit dem Hypericin aus *Hypericum hirsutum* überein. IIIa, in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich leicht mit grüner Farbe in n/10 HCl und verhält sich demnach wie eine Base.

Als Begleiter des Hypericins wurde in den meisten *Hypericum*-Arten ein zweiter, roter, photodynamisch wirksamer Farbstoff aufgefunden, der dem Hypericin sehr ähnlich ist und als Pseudo-hypericin bezeichnet wird. Es gelang, eine Mikromethode zur Trennung von Pseudo-hypericin und Hypericin auszuarbeiten, die erlaubt, den Hypericin- und Pseudo-hypericin-Gehalt von *Hypericum*-Arten quantitativ zu bestimmen. Pseudo-hypericin konnte rein und kristallisiert isoliert werden. Es unterscheidet sich dadurch vom Hypericin, daß es an den C-Atomen 2- und 2'-Gruppen trägt, die sich in konz. Schwefelsäure leicht zu einem Benzo-Ring cyclisieren. Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß es zwei verschiedene Pseudo-hypericine gibt, die an den C-Atomen 2 und 2' CH₂OH- bzw. CH₃-CH-OH-Gruppen enthalten.

Der Laboratoriums-Synthese des Hypericins wird zum Schluß der biologische Syntheseweg in der Pflanze gegenübergestellt, der vom Vortr. und seinen Mitarbeitern aufgeklärt werden konnte.

Aussprache:

Hesse, Erlangen: Ein Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften wird bei Tannenläusen, z. B. *Dreyfussia Nüsslini*, gefunden. Ist er chemisch mit dem Hypericin verwandt? Vortr.: Die Konstitution dieser Farbstoffe wird von Todd u. Mitarbeitern untersucht, ist aber noch nicht geklärt. Sie enthalten auch höherkondensierte Ring-systeme, sind aber von Hypericin und Pseudo-hypericin deutlich unterschieden. Wieland, Frankfurt/M.: Ist in Pflanzen das Produkt der alternativen Cyclisierung des Hyperanthrons beobachtet worden? Vortr.: Bisher ist ein solches Produkt nicht aufgefunden.

O. TH. SCHMIDT, Heidelberg: Ellagen-Gerbstoffe.

Chebulsäure (C₄₁H₃₀O₂₇) und Corilagin (C₂₇H₂₂O₁₈), die ersten beiden bekannten, kristallisierten Ellagen-Gerbstoffe sind auf nächste miteinander verwandt. Chebulsäure zerfällt bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure in je 1 Mol Glucose, Gallussäure, Ellagsäure und Chebulsäure (C₁₄H₁₂O₁₁). Beim Corilagin fehlt die Chebulsäure. Im übrigen sind die Gerbstoffe identisch, und man kann Chebulsäure durch vorsichtige Hydrolyse unter Abspaltung allein der Chebulsäure in Corilagin umwandeln. Es wird die Aufklärung der Konstitution und Konfiguration des Corilagins mitgeteilt. Sie hat ergeben, daß dieser Gerbstoff eine 1-Galloyl-3,6-hexaoxydiphenyl- β -D-glucopyranose ist. — Da in den beiden Gerbstoffen die Ellagsäure nicht als solche, sondern als (optisch aktive) Hexaoxydiphensäure gebunden ist, war es von Interesse, freie, optisch aktive Hexaoxydiphensäure darzustellen und ihre Stabilität sowohl in Bezug auf ihre Racemisierung, wie auch auf die Lactonschließung (Übergang in Ellagsäure) zu studieren. Das Ergebnis dieser Untersuchungen bringt Verständnis in die lange bekannte Tatsache, daß die wäßrigen Extrakte vieler Gerbmittel allmählich Ellagsäure ausscheiden, und führt zu einer plausiblen Hypothese für die Entstehung der Ellagengerbstoffe in der Pflanze.

TH. WIELAND, Frankfurt/M.: Thioaminosäuren und Derivate.

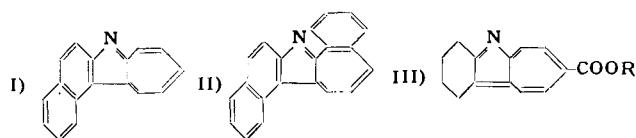
Setzt man N-Acylaminosäuren nach der Anhydrid-Methode mit Mercaptanen um, so entstehen S-Aminoacyl-Verbindungen. Die aus Carbobenzoxy-aminosäuren mit Thiophenol erhältlichen Thio-säure-phenylester eignen sich als energiereiche Aminosäure-Derivate zu Peptid-Synthesen. Auch die Darstellung freier Aminoacyl-thiophenole als Hydrochloride (H₃N-CH(R)-CO-S-C₆H₅)·Cl ist durch Umsatz der Chloridhydrochloride mit Thiophenol gelungen. Bringt man solche Salze in schwach saurer, neutraler oder schwach alkalischer Lösung im Überschuß mit anderen Mercaptanen zusammen, so wird der Aminoacyl-Rest auf den Schwefel solcher Acceptoren übertragen. Auf diese Weise wurden S-Aminoacyl-Derivate des Cysteamins (I) und Glutathions (II) dargestellt. Die von I erleiden im Alkalischen Umlagerungen, welche bei Anwesenheit eines zweiten Aminoacyl-Rests am N der Cysteamin-Molekel zur peptidartigen Verlängerung der Kette führen. S-Aminoacyl-Verbindungen von II werden durch ein spezifisch wirkendes Leberferment gespalten. Di- und Tripeptid-Derivate (III) des Thiophenols lassen sich ebenfalls aus den Chloridhydrochloriden erhalten. In Gegenwart von Basen entstehen aus III durch fortlaufende Kondensation höhermolekulare, bis zu 30 Bausteinen enthaltende Polypeptide mit definierter Reihenfolge.

Läßt man die Thiophenylester von α -Aminosäuren mit H₂S reagieren, so entstehen unter Thiophenolabspaltung freie Thioaminosäuren (H₃N-CHR-COS). Es wurden so die Analoga des

Glycins, Alanins, Valins, Methionins, Leucins, Isoleucins und Tryptophans bereitet. Diese Zwitterionen ähneln in ihrem Kristallhabitus sehr ihren S-freien Vorbildern, zeigen einige bakteriostatische Wirkung, setzen sich mit Hydroxylamin zu den entsprechenden Aminohydroxamsäuren um, reagieren aber nicht miteinander unter Peptidverknüpfung. Dazu im Gegensatz kondensiert sich das entsprechende Derivat des β -Alanins rasch zu einem unlöslichen höhermolekularen Produkt.

W. TREIBS mit W. KIRCHHOF, W. ZIEGENBEIN und H. PIFFKO, Leipzig: *Neue Untersuchungen über Azulene*.

Mit Hilfe der von uns gefundenen Dehydrierungsmethode von Hydro-azulenen zu Azulenen mittels Chloranils bei niedrigen Temperaturen wurden bisher folgende Aza-azulene aus Heptindolen, die nach E. Fischer gewonnen wurden, dargestellt: das tricyclische 1-Aza-2,3-benzazulen, das tetracyclische 1-Aza-2,3,7,8-dibenzazulen, das tetracyclische Aza-2,3-naphthazulen (I) und das pentacyclische 1-Aza-2,3-naphth-7,8-benzazulen (II), während durch Ringerweiterung von Tetrahydrocarbazol nach Buchner und Chloranil-Dehydrierung der 1-Aza-2,3-tetramethylen-azulencarbonsäureester (III) erhalten wurde.

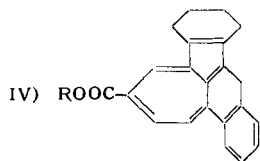


Die gleiche Dehydrierungsmethode ließ sich auch auf carbocyclische Hydroazulene anwenden. Folgende Azulene ließen sich bisher auf diese Art aus den bei niedrigen Temperaturen, oder unter Belichtung dargestellten Ringerweiterungsprodukten nach Buchner gewinnen: Zwei Grund-azulen-carbonsäureester aus Hydrinden, der 1,2-Benzazulen-carbonsäureester aus Fluoren, der 1,8-Trimethylen-azulen-carbonsäureester aus Tetrahydro-acenaphthen und der 1,8-Trimethylen-1,2-benzazulen-carbonsäureester aus Tetrahydro-fluoranthren.

Folgende Azulen-carbonsäureester wurden mittels Lithium-aluminium-hydrids zu den entspr. Azulen-carbinolen unter geringer Weiterreduktion bis zur Methyl-Gruppe reduziert: der 5- und der 6-Grundazulen-, der 1,2-Benzazulen-, der 1,8-Trimethylenazulen-, der 1,8-Trimethylen-1,2-benzazulen-carbonsäureäthylester.

Nach den bisherigen Erfahrungen lassen sich bi-, tri-, tetra- und pentacyclische Azulene und Aza-Azulene nur dann mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen kuppeln, wenn die 1- oder 3-Stelle des Azulen-Gerüsts unbesetzt ist. Für die Kupplung wird ein ionischer Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Alle Azo-azulene besitzen Indikatoreigenschaften. Die gelbe bis gelbbraune Farbe ihrer Lösungen im alkalischen und neutralen Gebiet schlägt im sauren je nach der Natur des bei der Kupplung verwandten Diazoniumsalzes nach Rot oder Blau um.

Der erste pentacyclische Azulen-carbonsäure-ester (IV) wurde aus Octahydro-3,4-benzfluoranthren durch Ringerweiterung nach Buchner und thermische Dehydrierung dargestellt.



Aussprache:

Goerdeler, Bonn: Lassen sich Azo-Azulene auch auf dem Weg über die Diazotierung von Aminoazulenen herstellen? Bei dem etwas aromatischen Charakter der Azulene sollten solche Diazotierungen und Kupplungen möglich sein. Vortr.: Nein, die Aminoazulene sind sehr unbeständige, nicht diazotierbare Körper. Lepsius, Stockholm: Was ergibt eine Ramanuntersuchung der Siebenringe? Zeigt das Ramanspektrum des Tropolon-Ringes eine „aromatische Bindung“, wie sie der Benzolring zeigt? Vortr.: Bei den Azulenen wurden m. W. bisher nur die Infrarot-, nicht die Ramanspektren aufgenommen. Erstere weisen auf einen aromatischen Charakter hin.

F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg *Konstitution und optische Aktivität*²⁰⁾.

Vom Vortr. wurde die Kuhn-Freudenberg'sche Theorie in der Weise abgewandelt bzw. erweitert, daß an Stelle der Absorptionsbanden die π - bzw. σ -Elektronensysteme der Verbindungen betrachtet werden. Zur weiteren Prüfung werden Verbindungen mit 1, 2 bzw. 3 maßgeblichen Substituenten miteinander verglichen. Bei den Verbindungen mit einem maßgeblichen Sub-

stituenten (m- und p-substituierte Benzalmethyl-cyclohexanone) ist die optische Drehung weitgehend durch dessen π -Elektronensystem zu erklären. Nicht ganz so übersichtlich liegen die Verhältnisse bei Verbindungen mit zwei maßgeblichen Substituenten (m- und p-substituierte Hydratropasäuren). Während bei den Verbindungen mit drei maßgeblichen Substituenten (substituierte Mandelsäuren und Mandelsäure-Analogen) die Drehung wieder durch das π -Elektronensystem eindeutig bestimmt erscheint.

FRIEDRICH CRAMER, Heidelberg: *Über Protein-symplexe*²¹⁾.

Die Verbindungen von Proteinen mit einer Vielzahl von physiologisch wichtigen Substanzen sind mit einer normalen Salzbildung des Proteins nicht zu verstehen. Proteine vereinigen sich bekanntlich mit Lipoiden, Carotin-Farbstoffen und anderen ungeladenen Molekeln. Die Verbindung zwischen Lactoflavin und dem Eiweißanteil im Gelben Ferment ist ein Beispiel für die besondere Art der Bindung zwischen Proteinen und Farbstoffen. Die Antigen-Antikörper-Reaktionen weisen auf eine besondere Art der räumlichen Verbindung zwischen Proteinen hin. Diese Verhältnisse werden mit den „Schlüssel-Schloß“-Beziehungen der Einschlußverbindungen verglichen. Die innere Oberfläche des Hohlraumes in Einschlußverbindungen verhält sich wie eine aktive Oberfläche. Am Modell von Einschlußverbindungen wird die Spezifität der Proteine und die Spezifität der Fermente gegenüber Substraten erläutert. Der Hohlraum im Inneren von Makromolekeln kann zur Aktivierung von Substratmolekeln beitragen. Durch Substitution am C₆-Atom der Glucose-Reste wurden die Cyclodextrine verändert, um die Einwirkung von funktionellen Gruppen am Cyclodextrin auf die eingeschlossenen Molekeln zu untersuchen. Die Synthese der 6-Aminoglucose auf dem Wege α -Methylglucosid \rightarrow 6-Tosyl- α -methylglucosid \rightarrow 6-Amino- α -methylglucosid wird beschrieben.

Aussprache:

Broser, Berlin-Dahlem: Es ist vielleicht erwähnenswert, daß wir an etwas anders gebauten Systemen z.T. die gleichen Beobachtungen machten. Vor ca. drei Jahren stellten wir in Dahlem Hochpolymere her, die in definierter homöopolarer Bindung Wirkungsgruppen aus der Chlorophyll- und Hämin-Reihe enthielten. Die Banden der so gebundenen Wirkungsgruppen waren gegenüber denen der freien Wirkungsgruppen verschoben, der Farbumschlag ersterer geschah bei einem anderen p_H als dem des freien Farbstoffs, was also den Beobachtungen des Vortr. entspricht und für die er die Bezeichnung „Raum-alkalität“ wählte. Ferner zeigten unsere Substanzen fermentartige katalytische Erscheinungen. Es ist also wohl so, daß immer dann, wenn die Wirkungsgruppe in besondere Nähe einer größeren Molekel gebracht wird, sei es durch Einschluß oder homöo- oder heteropolare Bindung, derartige Effekte auftreten.

H. HENECKA, Wuppertal-Elberfeld: *Neue Synthesen in der Morphinan-Reihe*²²⁾.

Es werden drei neue Synthesen beschrieben, die neue Verfahren zur Darstellung der zum Greveschen Morphinan-Ringschluß²³⁾ benötigten „Vorstufen“ darstellen.

Die erste dieser Synthesen stellt eine vereinfachende Variante der ersten Greveschen Synthese dar: die Kondensation von 1-Phenacetyl-cyclohexanon-(2) mit Cyanacetamid führt zu 1-Benzyl-bz-tetrahydro-4-cyan-isochinolon-(3), das zum 1-Benzyl- Δ^9 ,¹⁰-oktahydro-isochinolin abgewandelt wird.

Die zweite neue Synthese geht aus vom Cyclohexenyl-acetonitril, dessen Kondensationsprodukt mit Phenacetylchlorid, das 1-Phenacetyl- Δ^1 ,²-cyclohexenyl-(2)-acetonitril, durch Hydrierung unmittelbar in 1-Benzyl- Δ^9 ,¹⁰-oktahydro-isochinolin übergeht.

Die dritte der neuen Synthesen stellt die Übertragung der Pictet-Spengler'schen Tetrahydro-isochinolin-synthese auf das Cyclohexenyl-äthylamin dar, dessen Kondensation mit Alkoxyphenyl-acetaldehyden bzw. mit Alkoxy-phenyl-glycolsäure-estern zu 1-Alkoxy-benzyl-10-oxy-dekahydroisochinolin führt, die unmittelbar in Morphinane überführbar sind.

Die letztgenannte Synthese stellt die Lösung des Problems einer technisch leicht möglichen Synthese des analgetisch hochwirksamen 3-Oxy-N-methyl-morphinans dar.

H. HOLZER, München: *Beziehungen zwischen Wachstum und Stoffwechsel*²⁴⁾.

Nach O. Warburg ist hohe aerobe Gärung typisch für den Stoffwechsel schnell wachsender tierischer Gewebe (insbesondere Tumorgewebe). Dasselbe gilt für Hefezellen: auch hier ist Wachstum mit einer auf das Mehrfache gegenüber nicht wachsenden Zellen gesteigerten aeroben Gärung verknüpft. Zur Gewinnung von Einblicken in die dynamische Biochemie des Wachstums werden die Agenzien und Milieuveränderungen, die aerobe Gärung aus-

²¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 320 [1953].

²²⁾ Erscheint ausführlich in Liebigs Ann. Chem.

²³⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 194 [1947].

²⁴⁾ Erscheint später ausführlich in dieser Ztschr.

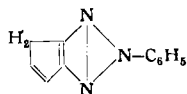
²⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 545 [1951].

lösen, untersucht und zusammengestellt. Als gemeinsamer Angriffspunkt am Stoffwechsel wird die Beeinflussung des Triosephosphatdehydrase-Systems diskutiert. Hieraus ergeben sich Anhaltspunkte für Verschiebungen stationärer Zwischenstoffkonzentrationen, die das Auftreten von hoher aerober Gärung begleiten müssen. Solche Verschiebungen wurden analytisch erfaßt (Brenztraubensäure und α -Ketoglutarinsäure) und damit ein stoffwechselchemischer Zusammenhang zwischen aerober Gärung und Neusynthese von Zellsubstanz (Wachstum) bei Hefe erkannt. Die Ergebnisse an Hefezellen lassen sich auf tierische Gewebe übertragen. Hierzu werden orientierende Experimente an Zellen des Ehrlichschen Mäuse-Ascites-Tumors mitgeteilt.

O. SÜS, Wiesbaden-Biebrich: *Über die Lichtreaktion bei o-Chinondiaziden — Photosynthese von Pyrrolabkömmlingen und anderer heterocyclischer Ringsysteme.*

Die o-Chinondiazide der Phenanthren- und der Chrysen-Reihe gehen bei Lichteinwirkung analog den entspr. Verbindungen der Benzol- und Naphthalin-Reihe in Benz- und Naphthindencarbonsäuren über, die durch Decarboxylierung in Dimethylformamid als Lösungsmittel in neue Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzinden und Naphthinden (Cyclopentenophenanthren) übergeführt werden können.

Bei der Übertragung der Lichtreaktion auf die Chinondiazide der heterocyclischen Reihe mit carbocyclischem chinoidem Ring konnten die Carbonsäuren von Cyclopentadien-Abkömmlingen mit einem ankondensierten heterocyclischen Ring dargestellt werden. Aus dem 4,5-Chinondiazido-N-phenyl-triazol entsteht die Cyclopentadieno-N-phenyl-triazol-3-carbonsäure, die durch Decarboxylierung in das N-Phenyl-cyclopentadieno-triazol (I) übergeführt werden kann.



Die Lichtreaktion verläuft auch bei o-Chinondiaziden der heterocyclischen Reihe, bei denen der heterocyclische Ring selbst die Chinondiazid-Gruppe trägt, positiv. Durch Ringverengung entstehen aus heterocyclischen 6-Ringen heterocyclische 5-Ringe.

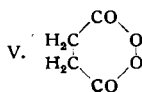
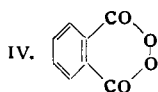
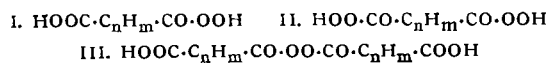
Das Chinondiazid aus dem 4-Oxy-3-aminochinolin geht über in Indolcarbonsäure. In präparativem Maßstab lassen sich auf dem Wege der Photosynthese unsubstituierte und substituierte Indole und auch solche mit ankondensierten aromatischen Ringen darstellen.

In analoger Reaktion gehen die Chinondiazide aus o-Oxyaminopyridinen bei ihrer Belichtung über in Pyrrolcarbonsäuren, die durch Decarboxylierung in die entsprechenden Pyrrole übergeführt werden können.

Organische Vorträge

H. KLEINFELLER und K. RASTÄDTER, Kiel: *Cycloperoxyde von Dicarbonsäuren.*

Die Reaktionsprodukte (I–III) aus Wasserstoffperoxyd und Dicarbonsäuren sind als Anfangsglieder polymer-homologer Reihen mit den als „polymeren Peroxyden“ teilweise bekannten makromolekularen Endgliedern aufzufassen. Von den bisher vergeblich gesuchten Zwischengliedern mittleren Polykondensationsgrades sowie cyclischen Reaktionsprodukten lassen sich die Verbindungen vom Typ IV auf drei Wegen gewinnen: Dehydratisierung von Monoperoxy-dicarbonsäuren (I), Kondensation von



Dicarbonsäure-dichloriden mit hochprozentigem Wasserstoffperoxyd in Äther in Gegenwart von Pyridin, Umsatz chloroformischer Lösungen der Dicarbonsäure-dichloride mit Natriumperoxyd bestimmten Hydratisierungsgrades. Das dritte (ergiebigste) Verfahren liefert reines Phthalyl-cycloperoxyd (IV) mit einer Ausbeute von 10% d.Th. neben den in Chloroform unlöslichen Natriumsalzen von I, II und III. Die analytischen Daten des Cycloperoxyds erreichen die theoretischen Werte mit einer für peroxydische Verbindungen ungewöhnlichen Genauigkeit. Vom Cycloperoxyd gleicher summarischer Zusammensetzung unterscheidet sich die monomere Substanz durch Löslichkeiten, Kristallform, scharfen Schmelzpunkt (120 °C), hohe Lagerbeständigkeit u. a.;

trockene Präparate können beim Berühren allerdings ungemein heftig detonieren. An weiteren Cycloperoxyden sind diejenigen der 3-Nitrophthalsäure, der Diphensäure, der 4,4'-Dinitrodiphensäure und der Bernsteinsäure dargestellt worden. Succinylperoxyd (V) tritt stets auch bei der Polysuccinylperoxyd-Darstellung als Nebenprodukt auf, das der Träger des auffälligen Geruchs der polymeren Substanz ist. Naphthalylchlorid läßt sich nur in das „saure Peroxyd“ (III), jedoch nicht in das Cycloperoxyd überführen. Maßgebend für die Zugänglichkeit bzw. die Bildungstendenz der Cycloperoxyde scheint weniger die entstehende Ringgröße, als vielmehr die durch die Verdrehung der Valenzwinkel-ebenen der Peroxy-Gruppe um 90° begrenzte Einbaufähigkeit der Peroxyd-Brücke zu sein. Die Cycloperoxyde bieten als Folge dieses Umstandes neuartige Beispiele noch zu untersuchender Molekelasymmetrie.

F. WEYGAND, Tübingen: *Darstellung von Aldehyden aus Carbonsäuren²⁵⁾.*

F. RUNGE, Halle/S.: *Eine neue Darstellungsmethode von Malonsäuren.*

Um aus Kohlenwasserstoffen, wie sie im Erdöl und den Kohlenauflbereitungsprodukten vorliegen, Verbindungen mit funktionellen Gruppen zu machen, benutzt man meist eine in einer Kettenreaktion ablaufende Umsetzung, wie Chlorierung, Sulfochlorierung usw. Vortr. hat die von Kharasch entdeckte Licht-Reaktion vom Oxalylchlorid mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoff näher untersucht und gefunden, daß noch eine zweite Oxalyl-Gruppe eintreten kann, und zwar dort, wo die erste schon steht. Diese Reaktion geht auch im Dunkeln vor sich. Man gelangt so bequem zu Malonsäuren, die damit für die Technik leichter zugänglich geworden sind. Abgesehen von den Barbitursäuren wird ihre Verwendung für den Aufbau von Kunststoffen, Vernetzung und schließlich die Herstellung von Ketenen bearbeitet. Die umständliche Darstellung des Oxalylchlorids kann umgangen werden, da Oxalesterchlorid die gleiche Reaktion eingeht.

R. RIEMSCHEIDER, Berlin: *Über die Bestimmung der Konfiguration von Polyhalo-cyclohexanen.*

Bei seinen Untersuchungen über den räumlichen Bau von Polyhalo-cyclohexanen und verwandten Verbindungen treibt Vortr. vorwiegend relative Konfigurationsbestimmung. Die Arbeitsmethoden sind: Halogenierung, Dehalogenierung und Dehydrohalogenierung, besonders in stufenweiser Anwendung. Nach Erläuterung der Bezeichnungsweise von Sessel-Konfigurationen sowie ihrer Anordnung in sog. Konfigurations-Tabellen wird als gut durchgearbeitetes Beispiel relativer Konfigurationsbestimmung die stufenweise Chlorierung von drei 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (I) über je sechs 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (II) und 1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan (III) sowie drei Oktachlor-cyclohexan-Isomeren der 1,1,2,2,3,3,4,5,6- bzw. 1,1,2,3,4,4,5,6-Reihe zum 1,1,2,2,3,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan besprochen. Die Stereoisomeren von I haben die Konfigurationen: e.e.e.e., e.e.e.p und e.e.p.p^{26a)}; ζ-II hat die Konfiguration e.e.p.e.p.p^{26b)}, ζ- und η-III die Konfigurationen e.p.e.e.p.e. und e.p.e.p.e.p^{26c)} und α-1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan (α-IV) die Konfiguration e.p.e.e.p.e.p^{26d)}. Bei der Chlorierung von ζ-II, dem sechsten Isomeren der 1,2,3,4,5,6-Reihe, resultierten 8-III der Konfiguration e.p.e.e.p.p.e und α-IV.

J. REESE, Wiesbaden-Biebrich: *Beiträge zur Chemie der niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Harze mit Hilfe der Papierchromatographie²²⁾.*

Die Analyse und erst recht die Auftrennung der noch löslichen niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Harze, der Resole und Novolake, bereitet große Schwierigkeiten. Mit Hilfe papierchromatographischer Trennmethode wurden Fortschritte erzielt.

Einkernige Phenolkohole lassen sich gut mit Butanol/Ammoniak 4:1 auftrennen; für Novolake ist CO₂-haltiges, destilliertes Wasser das günstigste Eluens. Resole werden zweidimensional durch Kombination beider Methoden chromatographiert: in einer Richtung mit CO₂-haltigem Wasser, in der anderen mit Butanol/Ammoniak. Die Substanzen werden sichtbar gemacht durch Besprühen mit Soda-Lösung und diazotierter Sulfanilsäure. Bei den Phenolkoholen ist der R_F-Wert abhängig von der Zahl der Methylol-Gruppen. Saligenin wandert am weitesten, der Phenoltrialkohol am wenigsten weit. Novolake lassen sich in 2-, 3- und 4-Kern-Methylenphenole auftrennen, Resole in die davon und

²⁵⁾ Vgl. den ausführlichen Aufsatz, dieses Heft, S. 525.

²⁶⁾ R. Riemschneider: a) Mitt. XIX, Mh. Chem. (im Druck); b) Mitt. XXIV, ebenda; c) Mitt. XX, Liebigs Ann. Chem. 580, 191 [1953]; d) Mitt. XXVII, Mh. Chem. 84, 512 [1953].

vom Phenol ableitbaren Methylol-Verbindungen, höhere Vielkernverbindungen bleiben zurück. Dioxo-dibenzyläther verhalten sich offenbar wie Dioxo-diphenylmethane.

Auf diesem Wege lassen sich nicht nur fertige Harze auftrennen, sondern auch Reaktionsabläufe verfolgen. Z. B. konnte nachgewiesen werden, daß bei der Phenol-Formaldehyd-Kondensation in saurer Lösung, d. h. bei der Novolak-Bildung, die verschiedenen Mono- und sogar Polymethylol-Phenole als Zwischenprodukte auftreten, so daß in manchen Fällen auf eine verzweigte Struktur der Endprodukte geschlossen werden kann. Bei der Herstellung eines Resols konnten in alkalischer Lösung nach 4 h Kondensation schon etwa 18 Einzelverbindungen sichtbar gemacht und größtenteils als Methylol-Verbindungen von Phenol und Mehrkernmethylphenolen identifiziert werden.

J. J. JENNEN, Antwerpen: *Mesochrom und Farbe* (gelegentlich des 75. Geburtstages von Prof. Dr. W. König²⁷).

Der Vortr. wendet eine neue Ausdrucksform an²⁸, bei der ein Paar π -Elektronen durch ein wirkliches und ein virtuelles Segment dargestellt sind.

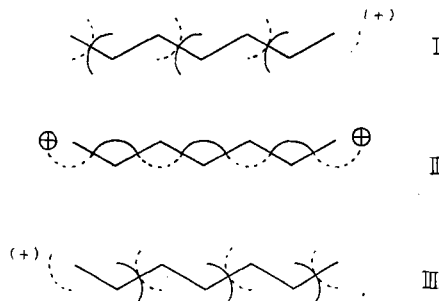
Die Mesoform II stellt den verschleierte Übergangszustand²⁹ zwischen den Grenzanordnungen I und III dar. Im Zwischenzustand weist keines der mittleren Kohlenstoff-Atome eine $+$ -Ladung auf (Pauling), wohl aber jedes endständige C-Atom (Perichrom) eine halbe $+$ -Ladung. Ein Vergleich dieser Formel II mit der Konjunktionsformel von König führt zu einer

²⁷) C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 234, 961 [1952].

²⁸) Eugen Müller: Neue Anschauungen d. organ. Chemie, S. 93.

neuen Bestimmung der Begriffe Mesochrom (Aneinanderreihung wirklicher und virtueller Segmente) und Perichrom. König ist der Vorläufer der Mesomerielehre. In der Segmentausdrucksform wird eine Übersicht von Aci- und Oniumhalochromen Verbindungen von König gegeben.

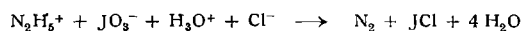
Das Mesochrom ist nicht als verzweigt zu betrachten, wohl aber das Elektronengas von Kuhn. Die Tatsache, daß in den Triphenylmethan-Farbstoffen von Newman²⁹ nur zwei Ringe an der Resonanz beteiligt sind, wird dadurch verständlich, daß das Mesochrom sich nur über zwei Äste der Molekel erstreckt. Durch Herauswählen von einem Zweig des Elektronengases entstehen die bis jetzt unverständlichen x - und y -Bände von Lewis und Calvin. Formel II stellt den Oscillator von Lewis und Calvin dar.



²⁹) J. Amer. Chem. Soc. 73, 3644 [1951].

Rundschau

Die Ammoniak-Bestimmung in Hydrazin behandeln J. E. De Vries und E. St. Clair Gantz. Die bekannten Methoden zur Bestimmung von Ammoniak in Hydrazin versagen bei Anwesenheit von Guanidinen, Alkyl- und Arylaminen. Die Methode nach Jamieson zur Bestimmung von Hydrazin und dessen Derivaten ergibt Stickstoff als Endprodukt der Oxydation der Hydrazin-Gruppen mit Jodat, nach der Gleichung:



Nach ihr gelingt die Entfernung des Hydrazins. Um das Chlorjod und überschüssiges Jodat zu beseitigen, wird Natriumsulfid zugegeben, dessen Überschuß durch Durchblasen von Luft entfernt wird. Das Ammoniak kann anschließend nach Kjeldahl bestimmt werden. Eine genaue Vorschrift wird angegeben. Die Methode ist geeignet zur gleichzeitigen Bestimmung von Hydrazinen und Ammoniak in derselben Probe. Sie ist bei Bestimmung von 8 mg Ammoniak auf 0,5% genau. (Analytic. Chem. 25, 973 [1953].) —Ro. (1081)

Titration von Calcium und Magnesium in Milch ist nach der Methode von Schwarzenbach mit Äthylendiamin-tetraacetat nicht ohne weiteres möglich, da Phosphat die Bestimmung stört. R. Jenness entfernt die störenden Phosphat-Ionen durch Ionenaustausch mit Duolite A-4 (Acetat-Form). Diesem Schritt geht Verasehung, Behandlung mit konz. Salpetersäure und anschließend Überchlorsäure, oder Casein-Fällung durch Salzsäure voraus. Jede dieser drei Varianten des neuen Verfahrens liefert bei geringerem Zeitaufwand Ergebnisse, die mit denen der klassischen Methoden (manganometrische Titration von Ca, Fällung von Magnesium-ammoniumphosphat) übereinstimmen. (Analyt. Chemistry 25, 966 [1953].) —He. (1071)

Die Bestimmung von DDT im menschlichen Fett beschreiben M. Mattson, J. T. Spillane, C. Baker und G. W. Pearce. Der Wunsch nach einer genauen Bestimmung von sehr kleinen Mengen an DDT und dessen Abbauprodukt DDE (1,1-Dichlor-2,2-bis(p-chlorphenyl)äthyl) im menschlichen Fett, führte zu einer Überprüfung und Verbesserung der bisherigen Methoden nach Schechter-Haller. Es wird ein Verfahren angegeben, das, bei quantitativer Berücksichtigung der empirisch feststellbaren Fehlerquellen, eine Bestimmung bis herab zu 2 γ in einer Probe ermöglicht, mit einem Fehler kleiner als 10%. Proben von menschlichem Fett aus der Zeit vor der Einführung von DDT zeigen keinen DDT-Gehalt, während von 50 in neuerer Zeit genommenen Proben nur 2 keine bestimmbar DDT-Mengen enthalten, die übrigen 48 haben Gehalte von 2–80 γ DDT + DDE/g. In allen Fällen ist das DDT von DDE begleitet, dessen Menge bei den untersuchten Proben von 39–86% der Gesamtmenge DDT + DDE variiert. Besonderes Interesse verdient eine Probe, die von einem in der DDT-Fabrikation Beschäftigten stammt; sie enthält 122 γ DDT

und 127 γ DDE/g. Diese Werte unterstützen besonders stark die Annahme, daß DDT im menschlichen Körper zu DDE abgebaut werden kann. Die Autoren sind der Ansicht, daß DDT und DDE bei der Allgemeinheit der amerikanischen Bevölkerung im Fett enthalten sind. (Analytic. Chem. 25, 1065 [1953].) —Ro. (1078)

Verbesserung von Portland-Zement durch Polyvinylacetat. J. M. Geist, S. V. Magna und B. B. Mellor teilen mit, daß Mörtel und Beton aus Portland-Zement, unter Zusatz von Polyvinylacetat-Emulsionen hergestellt, erhebliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften gegenüber den normalen Produkten zeigen. Die Produkte sind wesentlich elastischer und dehnbarer, zeigen hohe Abriebfestigkeiten und sind stoßfester. Von Einfluß sind: die Partikelgröße der Emulsion, das Mischungsverhältnis, Weichmacherzusätze und vor allem die Härtingsbedingungen. Die besten Ergebnisse wurden ohne Weichmacher erzielt, bei einem Gewichtsverhältnis von 1 Teil Polymerem zu 5 Teilen Zement. Die verwendete Emulsion war mit einem nichtionischen Emulgator stabilisiert und besaß eine Partikelgröße von 1–5 μ . Die so gewonnenen Mörtel und Betons weisen beim Trocknen unter gewöhnlichen Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen die besten Eigenschaften auf. Auch die chemische Beständigkeit wird durch den Zusatz an Polyvinylacetat erhöht. Anwendungsgebiete: Fußbodenbeläge, Straßenoberflächen, Decken- und Wandverputz, Herstellung von Behältern und Rohren. (Ind. Engng. Chem. 45, 759 [1953].) —Ro. (1021)

Tetra-cyclopentoxysilan, Tetra-cyclopentyl-orthotitanat und einige Alkoxy-trichlorsilane wurden von H. Breederveld und H. I. Waterman dargestellt. Tetra-cyclopentoxysilan (Fp: –7 bis –6°C; $K_{p12\text{mm}}$: 197–200°C) wurde nach Backer und Klasens in 50 Proz. Ausbeute erhalten durch Zugabe von 1 Mol SiCl_4 zu 4 Mol Natriumcyclopentanolat in Petroläther und anschließendes Kochen am Rückfluß. Tetra-cyclopentyl-orthotitanat (Fp: ca. 45°C; $K_{p5\text{mm}}$: 200–201°C) entsteht analog aus Titan-tetrachlorid; hier dient als Lösungsmittel ein Überschuß an Cyclopentanol. Propoxy-, iso-Propoxy-, Pentoxy-3- und Cyclopentoxy-trichlorsilan wurden erhalten durch Zugabe von 1 Mol des entspr. Alkohols in 10 Proz. ätherischer Lösung zu 3 Mol SiCl_4 . (Research 6, 19S [1953].) —Ro. (1079)

Die Verwendbarkeit und Wirksamkeit von Ionenaustauschern als Katalysatoren für Reaktionen der organischen Chemie untersuchen in einer Reihe von Arbeiten P. Mastagli und Mitarbeiter. Kationenaustauscher in H-Form und Anionenaustauscher in OH-Form vermögen Säuren und Alkali als Katalysatoren zu ersetzen, wobei der Katalysator auf einfachste Weise von Reaktionsprodukt getrennt und erneut verwendet werden kann. Vielfach begünstigen die Austauscher eine bestimmte Reaktion besonders, so daß erheblich höhere Ausbeuten erzielt werden können. Im