

Nordwestdeutsche Chemiedozententagung

8.-9. April 1954 in Berlin

9. April 1954

E. THILO, Berlin: Die Konstitutionsermittlung des Phosphor(V)-oxydes mit Hilfe von Solvolysereaktionen (mit R. Rätz, H. Woggon und W. Wieker).

Nachdem mit Hilfe von Elektronenbeugungs- und Röntgenuntersuchungen erkannt war, daß die Molekel der gewöhnlichen, leichtflüchtigen Modifikation des Phosphor(V)-oxydes ein Tetraeder ist, das aus vier über Sauerstoffatome miteinander verknüpften PO_4 -Tetraedern besteht, war es notwendig, auch rein chemisch die Struktur der P_4O_{10} -Molekel zu beweisen. Raistrick und andere haben nachgewiesen, daß bei der Hydrolyse von P_4O_{10} Tetrametaphosphorsäure mit einem ringförmigen Anion aus 4 über Sauerstoff miteinander verknüpften PO_4 -Tetraedern als Hauptprodukt entsteht. Daraus folgt zwar, daß die P_4O_{10} -Molekel 4 P-Atome enthält. Der Beweis für den räumlichen Bau der P_4O_{10} -Molekel wird nun dadurch geliefert, daß die Additionsprodukte von Äthyl- und iso-Propyläther an P_4O_{10} Metaphosphorsäureester sind, die bei der Hydrolyse freie Phosphorsäure und Dialkylphosphorsäure im Molverhältnis 1:1 neben etwas mehr als die doppelte Menge monoalkylierte Phosphorsäuren liefern. Im Äther-Additionsprodukt des P_4O_{10} müssen somit neben dem Ester der Tetrametaphosphorsäure relativ größere Mengen an iso-Tetrametaphosphorsäure vorliegen, was nur aus der tetrasdriischen Struktur der P_4O_{10} -Molekel erkläbar ist. Daß bei der Hydrolyse keine iso-, sondern nur normale, eben gebaute Tetrametaphosphorsäure entsteht, beruht darauf, daß bei der Wasseranlagerung als primäres Produkt eine stark dissoziierende Säure entsteht, die wegen der an zwei P-Atomen haftenden einfach negativ geladenen O-Atome einen anderen Reaktionsverlauf erzwingt, als bei der Ätherolyse, bei der sich im ersten Additionschritt neutrale P—O-R-Gruppen bilden.

W. LAUTSCH, Berlin: Über Fermentmodelle¹⁾.

Vortr. berichtete über den mit Hilfe der optischen Drehung gewinnbaren Einblick in den Aufbau von durch Polykondensation von N-Carbonsäureanhydriden der in Rede stehenden Aminosäuren erhältlichen copolymeren Peptide: An den Systemen L-Glutaminsäure-/D,L-Phenylalanin bzw. L-Glutaminsäure-/D-Phenylalanin läßt sich nach Ermittlung der grundmolekularen Drehung der Glutaminsäure-Komponente des Polypeptids im ersteren Falle diejenige der aktiven Phenylalanin-Komponente im letzteren Falle finden und die grundmolekulare Drehung für das unlösliche Poly-D(L-)-Phenylalanin durch Extrapolation bestimmen (mit R. Schütze). Ähnliche Beobachtungen wurden an weiteren Systemen (D,L-Glutaminsäure-/L- bzw. D-Leucin, L-Glutaminsäure/D,L- bzw. D-Leucin) gemacht (mit E. Schröder).

Aus dem Verlauf der optischen Drehungen während der Polykondensation können Aussagen gemacht werden über den Aufbau der Polypeptide bei wechselndem Kondensationsverhältnis der Komponenten: Bei Überschuß der einen Komponente kommt es zur Ausbildung von Graft-Polymeren, d. h. eine herausgegriffene Molekel-Kette ist in ihrer 1. Phase annähernd regelmäßig gebaut, während im Zuge der Verarmung der überschüssigen Komponente anschließend Einheiten aufgebaut werden, die ganz überwiegend aus der überschüssigen Komponente bestehen.

Unter Verwendung des Mesoporphyrin-IX-diazide als bifunktionelles Initiator der Polykondensation wurden wegen der Wasserlöslichkeit ihrer Natriumsalze Mesohäminal-substituierte Poly-(D,L-Phenylalanin- bzw. Isoleucin-D,L-Glutaminsäuren) auf ihre oxydatischen- und optischen Eigenschaften der Wirkungsgruppen im Vergleich mit dem monomolekularen dispers gelösten Mesohäminal-ester geprüft mit dem Ergebnis, daß durch Fixierung der Wirkungsgruppe an das Polypeptid eine bemerkenswerte Erhöhung der katalytischen Eigenschaften zu beobachten war (mit E. Schröder).

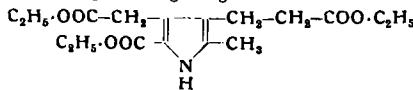
Die Untersuchung der Mesohäminal-poly-(D,L-phenylalanin-D,L-glutaminsäure) in der Ultrazentrifuge (mit G. Kurth) lieferte nach dem Philpot-Svensson-Verfahren einen gut ausgebildeten Gradienten, der mit der scharf ausgeprägten Hell-Dunkel-Grenze der farblosen Pufferlösung und Chromopeptid-Lösung zusammenfällt. Die durch schwache Wellung eines weiteren Gradienten im Hell-Feld angedeutete Anwesenheit eines nichtfarbstoff-tragenden Peptidanteils konnte präparativ bestätigt werden.

Über die katalytischen Eigenschaften der rohen und in der Ultrazentrifuge gereinigten Mesohäminal-Poly-(Phenylalanin-Glutaminsäure) wurde berichtet.

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 66, 123 [1954].

ALFRED TREIBS, München: Synthese des Uroporphyrins III.

Die Synthese des 2-Methylpyrrol-5-carbonsäure-4-essigsäure-3-propionsäure-trimethylesters gelang nach zwei Methoden. Durch



Oxydation der Methyl-Gruppe mit Bleitetraacetat zur Oxymethyl-Gruppe erhielt man eine zur Porphyrin-Synthese nach W. Siedel und F. Winkler geeignete Verbindung. Während diese Autoren in anderen Fällen Porphyrin-Gemische des Typs I und II erhalten, gewannen wir in der Hauptsache Uroporphyrin III. Dieses ist neuerdings durch Isolierung der biologischen Vorstufe Porphobilinogen, 2-Aminomethylpyrrol-3-essigsäure-4-propionsäure und den durch Verwendung von radioaktiv markierter δ-Aminolävulinsäure erbrachten Nachweis als wahrscheinliches biologisches Zwischenprodukt zum Hämin erkannt worden. Für seine direkte Bildung aus einkernigen Pyrrolen kann eine Erklärung gegeben werden.

E. PFEIL, Marburg-L.: Über den Mechanismus der Laugenkatalyse bei organischen Reaktionen.

Eine Reihe von laugenkatalysierten Umsetzungen der Aldehyde und Ketone zeigt Abhängigkeit vom Laugenkation. Dabei sind die schwächeren Basen gewöhnlich besser wirksam, als die starken. Es sind dies:

- 1.) die Spaltung der Trihalogen-acetaldehyde durch Laugen
 $X_3C-CHO + MeOH \rightarrow X_2CH + (HCO_2)^- + Me^+$

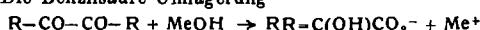
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für $Ca(OH)_2 = 0,021$ für $TIOH = 0,114$.

- 2.) Die Cannizzaroche Reaktion (untersucht am Formaldehyd)
 $2R-CHO + MeOH \rightarrow RCH_2OH + (RCO_2)^- + Me^+$

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Tetramethyl-ammoniumhydroxyd = 0,013 für $Ca(OH)_3 = 0,020$.

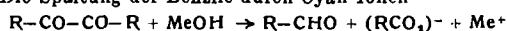
- 3.) Die autokatalytisch verlaufende Umsetzung des Formaldehyds zu Oxalaldehyden und -Ketonen. Halbwertszeit der Reaktion mit NaOH sehr groß, mit $TIOH$ 5 min.

- 4.) Die Benzilsäure-Umlagerung



Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit $RbOH$ 0,033 mit $TIOH$ 0,902.

- 5.) Die Spaltung der Benzile durch Cyan-Ionen



Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit KOH 0,04 mit $TIOH$ 0,4.

Besonders starken Unterschied zeigt das α-Pyridil, welches durch NaOH auch beim Kochen nicht gespalten wird, mit $TIOH$ aber in der Kälte bereits momentan reagiert.

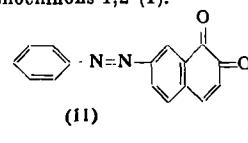
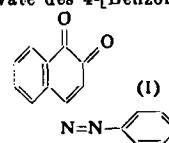
Die gleichen Unterschiede wie in der Reaktionsfähigkeit zeigen sich auch im UV-Spektrum der Lösungen von Carbonyl-Verbindungen in Laugen (z. B. Acenaphthenechonin). KOH ruft schwächere, $TIOH$ stärkere Bandenverschiebungen hervor, welche auf die Bildung von Assoziaten aus Metallion und Keton zurückgeführt werden.

Alle genannten Reaktionen laufen wahrscheinlich über Metallkomplexe ab, in denen die Carbonyl-Gruppe durch den stark polarisierenden Einfluß der Metallionen besonders reaktionsfähig geworden ist.

L. HORNER, Mainz: Tertiäre Phosphine als Hilfsmittel der organischen Chemie²⁾.

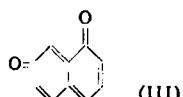
O. NEUNHOEFFER, Berlin: Über das Redoxverhalten von Substanzen, die zwei verschiedene reversible Systeme in der Molekel enthalten.

Als reversible Redox-Systeme wurden das Chinon-Hydrochinon- und das Azo-Hydrazo-System benutzt. Es sollte untersucht werden, ob beim Einbau beider Systeme in eine Molekel, in der Weise, daß sie durch Mesomerie verknüpft sind, nur ein Umschlagspunkt der Potentialkurve feststellbar ist, oder zwei. Untersucht wurden Derivate des 4-[Benzolazo]-naphthochinons-1,2 (I).



²⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 232 [1954].

Ursprünglich war beabsichtigt, Vergleichsmessungen an einem Derivat des 7-[Benzolazo]-naphthochinons-1,2 (II) anzustellen. Im Lauf der Synthese dieser Verbindungen stellte es sich jedoch heraus, daß auch bei dieser Anordnung die beiden reversiblen Systeme durch eine Mesomeriebeziehung auf Grund des bisher unbekannten 1,7-Naphthochinons (III) verknüpft und damit nicht unabhängig voneinander sind.



Bei einer Sulfonsäure von (I) wurden 2 unabhängige Umschlagspunkte der Potentialkurve gefunden. Eine Beeinflussung durch Mesomerie konnte also nicht festgestellt werden.

Weiter wurde die bakteriostatische Wirkung der Verbindungen von Typ (I) untersucht. Bei geeigneter Substitution ergab sich *in vitro* eine tuberkulostatische Wirksamkeit, die der des Contebens entspricht.

K. A. BECKER, K. PLIETH und I. N. STRANSKI, Berlin-Dahlem: *Strukturuntersuchung der monoklinen Arsenik-Modifikation Claudetit II³.*

Im Rahmen der Strukturuntersuchung der monoklinen As₂O₃-Modifikation Claudetit (Raumgruppe: P₂/*n*) wurde eine weitere Formart auf künstlichem Wege erhalten, die Vortr. mit Claudetit II bezeichneten. Sie besitzt ebenfalls monokline Symmetrie und weist in der Kristallgestalt keine Unterschiede zum natürlichen Claudetit auf. Die röntgenographische Strukturuntersuchung zeigte jedoch, daß die Kristalle nicht mehr in der holohedrischen Kristallklasse beschrieben werden können. Es hat somit eine Symmetrieverminderung stattgefunden. Mit Hilfe von Patterson- und Fourier-Synthesen der Zone [010] kann gezeigt werden, daß die Verknüpfung der Atome in beiden Claudetit-Modifikationen ähnlich ist.

K. PLIETH und D. BALZ, Berlin-Dahlem bzw. Karlsruhe: *Die Struktur des Kaliumnickelfluorids K₂NiF₄.*

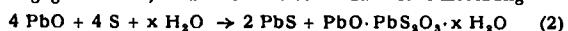
Die Kristalle werden als Erstausscheidung beim Abkühlen von KF-NiF₃-Schmelzen mit einem NiF₃-Gehalt zwischen 9,2 und 23,3 Mol-% NiF₃ erhalten. Sie haben eine Dichte von 3,39 g/cm³ und sind hellgrün. Aus Laue-, Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen konnte die Gittergeometrie abgeleitet werden. K₂NiF₄ kristallisiert im tetragonalen System mit einer Zelle folgender Abmessungen: a₁ = a₂ = 3,99; a₃ = 13,05 Å. Der Zellinhalt beträgt 2 Formeleinheiten K₂NiF₄. Es kommen nur die wahrscheinlichen Raumgruppen: D_{4h} (17); D₄ (9); D_{2d} (11); D_{2d} (9) und C_{4v} (9) in Betracht. Die Intensitäten der Aufnahmen werden visuell gegen einen Stufenkeil geschätzt und auf Absorption korrigiert. Aus der Patterson-Projektion längs [010] können die Lagen der Atome einwandfrei ermittelt werden. Die endgültigen Parameter werden einer Fourier-Projektion entnommen. Der Vergleich zwischen den beobachteten und den mit einem Temperaturfaktor multiplizierten, berechneten Strukturfaktoren fällt gut aus (R = 0,11). Die gefundenen Punktlagen der Atome sind in allen 5 Raumgruppen realisierbar.

B. REUTER und R. STEIN, Berlin-Charlottenburg: *Der Oxydationsverlauf des Bleisulfids an der Luft bei niederen Temperaturen.*

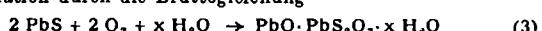
Der Oxydationsverlauf von PbS wird chemisch und röntgenographisch bei Temperaturen bis zu 400 °C im Hinblick auf seine Bedeutung für das Verständnis der Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit von teilweise oxydiertem PbS untersucht. Dabei zeigt sich, daß PbS bereits bei gewöhnlicher Temperatur zunächst oberflächlich mit Luftsauerstoff nach



reagiert. An trockener Luft bleibt die Oxydation nach Bildung einer Anlaufschicht stehen, in Gegenwart von Feuchtigkeit läuft sie dagegen weiter, und es findet sekundär die Umsetzung



statt, die auch unmittelbar bei der Reaktion eines Gemisches von Bleioxid bzw. -oxyhydrat und Schwefel in Gegenwart von Wasser zu beobachten ist. Das nach Gleichung (2) zurückgebildete PbS wird erneut oxydiert, so daß sich der Gesamtorgang der PbS-Oxydation durch die Bruttogleichung



beschreiben läßt. Die Oxydation verläuft somit ähnlich wie beim Tl₂S⁴), nur mit dem Unterschied, daß Oxyd und Thiosulfat beim

³) Vgl. diese Ztschr. 63, 127, 243 [1951]; 64, 276 [1952].

⁴) Vgl. B. Reuter, diese Ztschr. 64, 597 [1952].

Tl₂S stets im Verhältnis 1 : 1 auftreten, während hier im Anfangsstadium der Oxydation das Verhältnis höhere Werte annehmen kann. Untersuchungen an Bleisulfiden mit verschiedenem Verhältnis Pb : S zeigen, daß überbleites PbS sehr viel leichter oxydabel als überschweifeltes ist.

Bei höheren Temperaturen, merklich schon bei 100 °C, zersetzt sich das basische Thiosulfat zu PbSO₄ und PbS, das erneut oxydiert wird. Das Endprodukt der Oxydation ist daher bei höheren Temperaturen bis 400 °C PbSO₄. An dünnen Schichten ist bei 400 °C jedoch schon die Bildung von PbO-PbSO₄ zu beobachten.

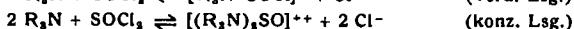
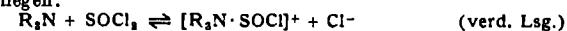
R. STEIN und B. REUTER, Berlin-Charlottenburg: *Die chemische Deutung des Einflusses von Sauerstoff auf die Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit von Bleisulfidschichten.*

Messungen der Leitfähigkeit an im Vakuum aufgedampften PbS-Schichten nach Luftpzutritt bei Zimmertemperatur standen in Einklang mit dem schon von anderen Autoren beschriebenen Verhalten und ergaben darüber hinaus einen wellenförmigen zeitlichen Verlauf, der sich über Wochen erstreckte und sich durch die im vorstehenden Vortrag diskutierten Vorgänge bei der Oxydation des Bleisulfids deuten läßt. Die besonders bei überbleitem PbS nach Luftpzutritt zunächst auftretende, thermisch unbeständige Defektleitung wird danach durch freien Schwefel verursacht, der dann unter Abnahme der Leitfähigkeit durch Reaktion mit PbO langsam verbraucht wird. Der weitere Verlauf der Leitfähigkeit läßt sich auf die bei dieser Umsetzung eintretende teilweise Rückbildung von PbS und dessen weitere Oxydation zurückführen.

Versuche zur lichtelektrischen Leitung aufgedampfter und chemisch hergestellter PbS-Schichten zeigten, daß allgemein in einem bestimmten Stadium der Oxydation an der Luft bei Zimmertemperatur ein zumindest geringer Photoeffekt auftritt, der bei weiter fortschreitender Oxydation wieder verschwindet. Für diese Lichtempfindlichkeit des Bleisulfids ist offenbar ein Zwischenzustand bei der Oxydation des PbS verantwortlich, der wahrscheinlich bei der Reaktion zwischen PbO bzw. Bleihydroxyd und Schwefel auftritt, aber bei weiterer Oxydation wieder zerstört wird. Aus den Arbeiten anderer Autoren und aus eigenen Versuchen ergeben sich Anhaltspunkte für eine Deutung der lichtelektrischen Erscheinungen, die für alle bisher in der Literatur beschriebenen PbS-Photozellen zutreffen dürfte.

H. SPANDAU, Braunschweig: *Thionylchlorid als ionisierendes Solvens.*

Vortr. referierte über Untersuchungen zur Aufklärung des Lösungszustandes gelöster Stoffe in SOCl₂ und über Ionenreaktionen in diesem Solvens. Der Lösungszustand konnte durch Kombination von Messungen der spezifischen und der Äquivalent-Leitfähigkeit in Verbindung mit ebullioskopischen Molgewichts-Bestimmungen, jeweils in Abhängigkeit von der Verdünnung, aufgeklärt werden. Eine Prüfung der Lösungen von löslichen Elektrolyten in SOCl₂, bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Säure-Basen-Indikatoren, die auch in Thionylchlorid auf solvosaure bzw. solvobasische Reaktion durch Farbänderungen ansprechen, gestattete eine Klassifizierung der Elektrolyte in Solvosäuren, Ansolvosäuren, Solvobasen, Ansolvobasen, Solvosalze und Ampholyte. Als Ansolvosäuren fungieren u. a. SbCl₅; SbCl₃; FeCl₃; AlCl₃; SnCl₄ und SO₂, wobei die homöopolaren Chloride beim Lösosen Chlorokomplexe — (SOCl)_n[SbVCl₆]; (SOCl)_n[AlCl₄]; (SOCl)_n[SnCl₆]; (SOCl)_n[Sb^{II}Cl₆] — und Schwefeldioxyd die zur schwefeligen Säure des Aquosystems korrespondierende Solvosäure (SOCl)_nSO₃ bilden. Ansolvobasen des Systems sind die organischen Amine z. B. Triäthylamin, Pyridin, Chinolin, Diäthylanilin, und die Ketone, welche beim Lösen durch die freien Elektronenpaare am Amin-Stickstoff bzw. Carbonyl-Sauerstoff Solvens-Kationen (SOCl⁺-Ionen) binden und damit die Cl⁻-Ionenkonzentration erhöhen. Bei den Aminen findet neben der elektrolytischen Dissoziation in SOCl₂-Lösung bei höheren Konzentrationen zugleich auch Assoziation statt, so daß die folgenden Gleichgewichte vorliegen:



Die Ketone sind nach den bisherigen Untersuchungen als zweiwertige Ansolvobasen aufzufassen:



Ein amphoterer Elektrolyt in SOCl₂ ist TiCl₄, das sowohl als schwache Solvosäure (SOCl)_n[TiCl₄] als auch als Solvobase Dichlorotitanlydichlorid (TiCl₃)Cl₂ reagieren kann. Lösliche Jodide solvolysieren beim Lösen in SOCl₂ unter Umsetzung zu den entsprechenden Chloriden, Schwefel, Schwefeldioxyd und Jod, was u. a. bereits an der für eine Lösung von J₂ in SOCl₂ charakteristi-

schen violetten Farbe erkannt werden kann. Bei Zugabe einer Solvösäure verläuft die Solvolysen vollständig.

Zahlreiche Solvoneutralisationen in SOCl_2 konnten durch Leitfähigkeits-Titrationen und potentiometrische Titrationen in Verbindung mit der analytischen Untersuchung der Reaktionsprodukte aufgeklärt werden.

H. KNOLL, Berlin-Charlottenburg: *Die Bedeutung der Anatas-Rutil-Umwandlung für die Lichtempfindlichkeit von Titandioxyd.*

Die Umwandlung in Rutil und die Lichtempfindlichkeit von mit Eisensalzlösung präpariertem kristallisiertem Anatas werden in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur untersucht. Der Grad der Umwandlung wird röntgenanalytisch bestimmt, das Maß für die Lichtempfindlichkeit aus den mit Hilfe des Zeiß-Spektralphotometers M 4 Q aufgenommenen spektralen „Grund- und Anregungs“-Reflexionskurven der pulvelförmigen Proben ermittelt. Der Anatas wird lichtempfindlich mit der Diffusion des Eisens in das Kristallgitter. Die Lichtempfindlichkeit hat unmittelbar vor Beginn der Umwandlung in Rutil ihren höchsten Wert. Mit zunehmendem Rutil-Gehalt fällt die Lichtempfindlichkeit ab, erreicht nach vollständiger Umwandlung in Rutil einen Minimalwert und steigt bei weiterer Erhitzung des Rutils wieder an. Verfärbter Anatas ist durch ein Absorptionsmaximum bei $460 \text{ m}\mu$ charakterisiert, während das Absorptionsmaximum des verfärbten Rutils bei $580 \text{ m}\mu$ liegt. Aus salzauren TiCl_4 -Lösungen in Gegenwart eines Eisensalzes mit Ammoniak gefällter röntgenamorpher Anatas zeigt nach dem Tempern lediglich ein differenzierteres Absorptionsspektrum mit verschiedenen Maxima und eine höhere Lichtempfindlichkeit. Die Lichtempfindlichkeit von Anatas kann noch nicht erklärt werden. Es wird vermutet, daß ein enger Zusammenhang mit den nach Dissoziieren des Stabilisators entstehenden Gitterlücken besteht. Die Zunahme der Lücken im Sauerstoff-Gitter wird für die mit steigender Erhitzungstemperatur anwachsende Lichtempfindlichkeit des Rutils verantwortlich gemacht.

W. WACHS, Berlin: *Grenzflächenverhalten von Monoglyceriden stereoisomerer Octadecensäuren.*

Bei der Hydrolyse der Triglyceride durch Lipase während der Verdauung reichern sich die Monoglyceride als schwer spaltbare Zwischenprodukte an, wirken hierbei als Emulgatoren und werden nach anschließender Resorption zur Resynthese von Neutralfett verwendet. Ihr ausgeprägter Dipolecharakter weist auch darauf hin, welche wichtige Rolle sie bei Reaktionen an Grenzflächen spielen müssen. Die β -Form, die bei der Fettspaltung primär entsteht, ist labil und lagert sich leicht durch den Einfluß von H^+ -oder OH^- -Ionen in die stabile α -Form um.

Nahezu in allen in der Natur vorliegenden nativen Fetten und Ölen liegen einfach ungesättigte C_{18} -Säuren (Octadecensäuren) in Cis-Konfiguration vor. Die der Doppelbindung benachbarten α -Methylenkohlenstoffatome bewirken im Zuge gewisser chemischer Reaktionen, z. B. bei der Autoxydation, Polymerisation, Hydrierung, Raffination usw. eine Trans-Umlagerung. Gleichzeitig findet vor allem bei der Hydrierung eine Verschiebung der Doppelbindung statt, so daß in gehärteten Ölen eine ganze Reihe stellungs-isomerer Octadecensäuren enthalten sind.

Die Transverbindungen besitzen gegenüber ihren Cissäuren sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Ihr F_p liegt etwa $25-30^\circ\text{C}$ höher als der ihrer Cisverbindungen. Auch die Spreitung der Öl- und Elaidinsäure sowie die Gelierfähigkeit ihrer Natriumsalzlösungen sind recht verschieden. Selbstverständlich übertragen sich die Eigenschaften der Säuren auch auf ihre Triglyceride bzw. deren partielle Abbauprodukte, die Di- und Monoglyceride.

Untersuchungen über das verschiedenartige Verhalten Cis- und Transsauriger Monoglyceride stellungs-isomerer Octadecensäuren an Phasengrenzflächen erschien geeignet, einen Hinweis auf ihr physikalisches Verhalten während des Fettstoffwechsels zu geben.

Es wurden die reinen α -Monoglyceride der Öl- und Elaidinsäure dargestellt und folgende Messungen durchgeführt: 1.) Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Systems Baumwollsaatöl/Wasser durch Zusatz steigender Mengen an Monoglycerid, 2.) Abhängigkeit des Wasseraufnahmevermögens einer Öl-Wasser-emulsion vom Monoglyceridgehalt, 3.) Dialysiergeschwindigkeit der α -Monoglyceride in wäßriger-alkoholischer Lösung.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß Ölsäuremonoglycerid ein für Emulsionsbildung und Resorption günstigeres Grenzflächenverhalten zeigt als der entspr. Elaidinsäureester.

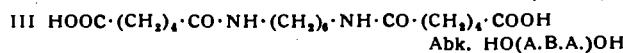
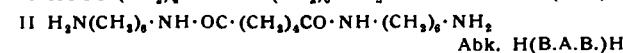
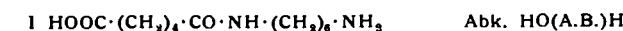
*H. ZAHN, P. RATHGEBER⁵⁾ und W. LAUER⁶⁾, Heidelberg: *Einige Oligamide der Adipinsäure.**

Im Zusammenhang mit der Endgruppenbestimmung von Polyamiden mittels 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol⁸⁾ war die Darstellung der noch nicht bekannten Oligamide der Adipinsäure mit Hexa-

⁵⁾ Dissertation, Heidelberg 1953; vgl. H. Zahn u. P. Rathgeber, Melian und Textilber. 34, 749 [1953]. ⁶⁾ Diplomarbeit Heidelberg 1954.

methylendiamin als Anfangsglieder der zum Nylon führenden Polykondensation notwendig. Aufgebaut wurden Adipinsäuremono(hexamethylenediamin)amid (I) durch Kondensation von Adipinsäureäthylester-chlorid und Aminocapronitril in Dioxan und Pottasche, Hydrieren des Esternitrils mit PtO_2 in Methanol, $F_p 141^\circ\text{C}$.

Aus 1 Mol Adipinsäuredichlorid und 2 Molen Amino-capronitril entsteht ein Dinitril, dessen katalytische Hydrierung zum Adipinsäure-bis(hexamethylenediamin)amid, $F_p 160^\circ\text{C}$, führt (II). Die Dicarbonsäure III wird aus Hexamethylenediamin und Adipinsäureäthylester-chlorid in Pyridin über den Diester erhalten; F_p des Diesters von III 116°C , der freien Dicarbonsäure 194°C .



Die Röntgenogramme des Aminosäureesters I und des Diamins II nicht aber die der Dicarbonsäure III zeigen dieselben intensiven von der Reflexion am dichten belegten Kettenrost und quer dazu stammenden Reflexe bei $4,4 \text{ \AA}$ und $3,7 \text{ \AA}$ sowie dieselben höheren Ordnungen. Zusätzlich treten Reflexe auf, welche mit der periodischen Anordnung der langgestreckten Moleküle in der „Faserachse“ zusammenhängen. I liefert eine Periode von 47 \AA , was der doppelten berechneten Periode für eine Molekellänge + zwischenmolekularer Abstand (23 \AA) entspricht. Bei II wurde ebenfalls eine verdoppelte Periode von 57 (berechnet für 1 Moleköl 28 \AA) gefunden.

G. REHAGE und E. JENCKEL, Aachen: *Refraktometrische Untersuchung der thermischen Hysterese beim Einfrieren von Polystyrol.*

Es wird über Messungen des Brechungsindex n_D eines Polystyrols vom Mol.-Gew. 40000 unterhalb der Einfriertemperatur T_e berichtet. Im eingefrorenen Bereich ist der Brechungsindex eine Funktion der Temperatur T und der Zeit t , die vergangen ist, seitdem sich die Probe zum letzten Mal bei der Einfriertemperatur befand. Bei konstanter Temperatur nimmt der Brechungsindex mit der Zeit zu. Als Folge dieser thermischen Nachwirkung werden beim Abkühlen und anschließenden Erwärmten Hystereseerscheinungen beobachtet, wobei die Erwärmungskurven stets oberhalb der Abkühlungskurven verlaufen. Im eingefrorenen Bereich gilt die Beziehung:

$$n(T,t) = n_{eA} - \alpha_2(T_{eA} - T) \left[1 - \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right) (1 + ct)^{-1/\epsilon} \right]$$

T_{eA} ist die Einfriertemperatur bei der Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dT}{dt} = -\infty$ und n_{eA} der zugehörige Brechungsindex.

$$\alpha_2 \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T \rightarrow -\infty} \quad \text{für } T < T_{eA} = \frac{dn}{dT} \quad \text{für } T > T_{eA}$$

$$\alpha_1 \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T=0} \quad \text{für } T < T_{eA}$$

Die Parameter a und b sind nur von der Temperatur abhängig. Die Gleichung beschreibt die thermische Nachwirkung und die Hysterese in guter Übereinstimmung mit den Experimenten. Der Fall einer konstanten Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeit und die dabei auftretende Hystereseschleife wird näher diskutiert.

E. JENCKEL und K. GORKE, Aachen: *Kalorimetrische Bestimmung von Verdünnungswärmen in einigen Polystyrol-Systemen.*

In einem Differentialkalorimeter werden bei Zimmertemperatur mit Hilfe einer hochempfindlichen Thermosäule und einer Photozellenverstärkung die integralen Verdünnungswärmen der Systeme Polystyrol-Toluol, Polystyrol-Äthylbenzol und Polystyrol-Chlorbenzol über den gesamten Konzentrationsbereich bestimmt⁷⁾. Im System Polystyrol-Cyclohexan wurden orientierende Messungen vorgenommen. Nach Abzug der Einfrierwärmen⁸⁾ kann man die totalen Mischungswärmen der Systeme darstellen. Es ergibt sich für die Systeme Polystyrol-Toluol und Polystyrol-Äthylbenzol in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die Dampfdruckmessungen und Messungen des osmotischen Druckes liefern, daß die totale Mischungswärme im gesamten Konzentrationsbereich 0 ist. Die bisherigen kalorimetrisch in diesen Systemen angegebenen exothermen Lösungswärmen sind Einfrierwärmen. Das System Polystyrol-Chlorbenzol zeigt in der totalen

⁷⁾ Benutzt wurde das Polystyrol VI der BASF mit einem Molekulargewicht von ca. 200000.

⁸⁾ E. Jenckel u. K. Gorke, Z. Naturforsch. 7a, 630-632 [1952].

Mischungswärme einen S-förmigen, stark unsymmetrischen Verlauf. Es befindet sich bei 90 Grundmolprozenten Polystyrol ein steiles Maximum und bei 60 Grundmolprozenten Polystyrol ein flaches Minimum. Im System Polystyrol-Cyclohexan liegen infolge der tiefen Entmischungstemperaturen dieses Systems bisher nur Messungen im Bereich von 100–68 Grundmolprozenten Polystyrol vor. Es scheint, als ob das System endotherm bliebe, weitere Messungen sollen bei etwas höheren Temperaturen gemacht werden.

G. MEYERHOFF, Mainz: Viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an Hochpolymeren auf Grund von Eichmessungen mit der Ultrazentrifuge.

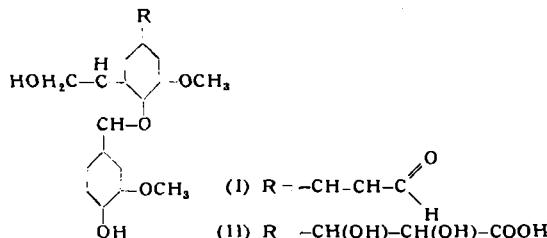
Es gibt vier besonders wichtige Methoden zur Bestimmung von Molekulargewichten von Hochpolymeren, die Messung des osmotischen Druckes, der Lichtzerstreuung, der Sedimentation in der Ultrazentrifuge zusammen mit der Diffusion und der Viscositätszahl. Während die ersten drei Methoden absolute Werte für das Molekulargewicht ergeben, dafür aber mehr oder weniger zeitraubend sind, erhält man aus der verhältnismäßig rasch zu bestimmenden Viscositätszahl Z_η allein keine exakte Angabe über die Größe einer Molekül. Daher ist es erforderlich auf Grund von Eichmessungen die Beziehung von $Z_\eta = f(M)$ festzulegen. Hierfür ist es nicht gleichgültig, welche Absolutmethode man zur Eichung benutzt. Da die polymolekularen Substanzen alle mehr oder weniger uneinheitlich sind, ist zu berücksichtigen, daß sich als osmotisches Molekulargewicht ein Zahlendurchschnitt, für die übrigen Methoden aber annähernd ein Gewichtsdurchschnitt ergibt. Nur für sehr gut fraktionierte Präparate fallen diese beiden Durchschnittswerte zusammen. Vergleichen wir also den Gewichtsdurchschnitt der Viscositätszahl mit dem Zahlendurchschnitt des osmotischen Druckes, so wird sich die durch die Polymolekularität bedingte Uneinheitlichkeit wesentlich stärker bemerkbar machen, als wenn man Z_η dem Gewichtsdurchschnitt der Ultrazentrifuge gegenüberstellt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der Viscositätszahl und dem Molekulargewicht für eine Anzahl von Polymeren ein recht eindeutiger Zusammenhang, der an den drei Testpolymeren, Poly-methacrylsäure-methylestern, Polystyrolen und Cellulosenitrat an Hand eigener und von anderen Autoren veröffentlichten Messungen dargelegt wird. Der Einfluß des Geschwindigkeitsgradienten auf die Messung der Viscositätszahl bei hohen Molekulargewichten wird diskutiert. Es zeigt sich, daß die experimentellen Ergebnisse in starkem Widerspruch zu den Theorien der Viscosität stehen.

A. POLJAK, Berlin: Acetopersäure als Aufschlußmittel für Holz^{9).}

Durch Verwendung von Wasser, das nach D'Ans und Mattner von Schwermetallspuren gereinigt wurde¹⁰⁾, konnte der Verbrauch an Acetopersäure für den Aufschluß des Holzes um fast 50 % gesenkt werden.

Nach Entwässerung der Lignin-Oxydationsprodukte konnte das früher beschriebene Produkt (B) in eine Butanol-Äther-lösliche und unlösliche Fraktion differenziert werden. Es wurden aus 100 g atro-Buchenholz 64 g Holocellulose, 9 g in Methanol unlösliche Substanz (A), 14 g in Butanol-Äther unlösliche Substanz (B) und 8 g in Butanol-Äther lösliches Produkt (C) isoliert. (A) erwies sich als glucosidische Verbindung mit ca. 60 % Zuckergehalt; ihre zweite Komponente war phenolisch; die glucosidische Bindung erfolgt über das Phenolhydroxyl. Diese phenolische Komponente erwies sich als identisch mit (B). (C) war ebenfalls phenolisch, Formel $C_9H_{11}O_4 \cdot OCH_3$. Beträchtliche CO_2 -Abspaltung bei vollständigem Aufschluß mit überschüssiger Acetopersäure wurde beobachtet. Die CO_2 -Bestimmung ergab, daß vom Gesamt-C des Holzes 4 % als CO_2 abgespalten werden.

Nach einer von Freudenberg vorgeschlagenen Konstitution des nativen Lignins (I) müßte bei vorsichtiger Oxydation unter Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff und Hydrolyse des primär



⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 45–46 [1948]; Holzforschung 5, 31–33 [1951].
¹⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 368 [1953].

gebildeten Epoxyds zum Diol Verbindung (II) resultieren. Buchenholz wurde mit der berechneten Menge Acetopersäure „oxydiert“, wobei kaum Substanz in Lösung ging, das Holz die Farbreaktion mit Phloroglucin verlor und eine CO_2 -Abspaltung ausblieb. Mit einer 1 proz. wässrigen Natronlauge konnten etwa 60 % des Lignins glatt herausgelöst und mit Mineralsäure wieder gefällt werden. Elementarzusammensetzung und Methoxyl-Wert dieses „Oxy-Lignins“ entsprachen den für (II) berechneten Werten.

Isoliertes Scholler- und Willstätter-Lignin ließen sich ebenfalls mit Acetopersäure glatt aufschließen; die abgespaltene Menge CO_2 entsprach genau der beim Holz auf das Lignin berechneten Menge. Es wurden die Produkte wie beim Holzaufschluß erhalten (natürlich fehlt (A)). Daraus wurde geschlossen, daß zwischen dem nativen und dem isolierten Lignin kein wesentlicher struktureller Unterschied besteht, allenfalls liegt eine höhere Kondensationsstufe vor.

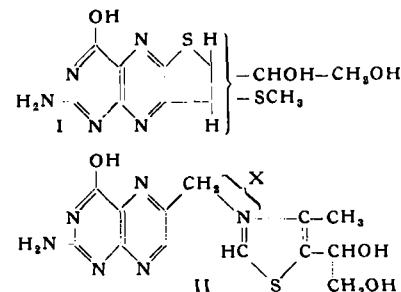
9. April 1954

W. BROSER, Berlin: Einschlußverbindungen in Lösung.

Der Begriff der Einschlußverbindung kann auch auf Lösungen übertragen werden¹¹⁾. In Cyclodextrin-Farbstoff-Lösungen sind den Gleichgewichtskonstanten und der Untersuchung von Prototropiegleichgewichten nach die Komponenten in der Molekelverbindung durch eine Basen-Antibasen-Wechselwirkung miteinander verbunden, wobei das Cyclodextrin den elektrophilen Partner bildet. Es konnte gezeigt werden¹²⁾, daß diese Wechselwirkung durch die hohe Feldstärke bedingt ist, die sich rechnerisch für den molekularen Hohlraum des Cyclodextrins ergibt, da diese zur Folge hat, daß dort polare und polarisierbare Moleküle fest gebunden werden. Die Molekelverbindung sollte dabei umso stabiler sein, je größer die Molrefraktion der aufgenommenen Verbindung ist. Diese Forderung wurde durch die Experimente bestätigt. Damit ist sichergestellt, daß tatsächlich Einschlußverbindungen in Lösung existieren. Ferner wurde nachgewiesen, daß die Erhöhung des Redoxpotentials organischer Redoxsysteme durch Einschluß darauf zurückzuführen ist, daß die reduzierte Stufe eine größere Molrefraktion besitzt und somit die stabilere Einschlußverbindung bildet als die oxydierte Stufe. Beim 3-Oxythiazin wurde gefunden, daß die radikalische Semichinon-Stufe durch Einschlußverbindungsbildung zurückgedrängt wird und daß die Einschlußverbindung des Semichinons im ersten Oxydationsschritt ein stärkeres Oxydationsmittel, im zweiten Schritt dagegen ein stärkeres Reduktionsmittel ist als das freie Semichinon.

R. TSCHESCHE, Hamburg: Neue chemische und biochemische Erkenntnisse an einfachen, natürlich vorkommenden Pteridinen.

Nach der Konstitutionsermittlung von Chrysopterin und Ichthyopterin und der Sicherung der Formel für Erythropoterin durch Synthese, haben wir uns dem Fluorescyanin und Urothion zugewandt. Es zeigte sich, daß Fluorescyanin aus den Eiern von *Bombyx mori* nicht einheitlich ist, sondern aus Isoxanthopterin und Lactoflavin in Kombination mit einer dritten noch nicht rein isolierten Komponente besteht. Die Annahme, daß Fluorescyanin ein Pteridin mit Glykol-Seitenkette in 8 und OH in 9-Stellung sein könnte, hat sich durch Synthese dieser Verbindung aus Traube-Base und Erythroneinsäure-lacton ausschließen lassen. Für Urothion aus menschlichem Harn, ließ sich durch Vergleich mit



synthetischen Pteridinen und durch Abbau die Formel I wahrscheinlich machen, in der an das Pteridin-Skelett ein Thiophan-Ring an kondensiert ist. Die Stellung der Glykol-Seitenkette und der Methylmercapto-Gruppe im Thiophan-Teil der Moleköl bleibt zu ermitteln. Um Einblick in die Wuchsstoffwirkung von Xanthopterin bei *Streptococcus faec.* und *Lactobacillus casei* zu erhalten, wurde die Verbindung II von Wooley im Wachstumstest geprüft. Sie war frei und als Phosphorsäureester unwirksam. Da II mit Thiaminase und p-Aminobenzoyl-glutaminsäure *in vitro* Folsäure geben soll, ist das negative Ergebnis auffällig und möglicherweise durch mangelnde Resorption zu erklären.

¹¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 123 [1954].

¹²⁾ Vgl. W. Broser, Z. Naturforsch. 8b, 722 [1953].

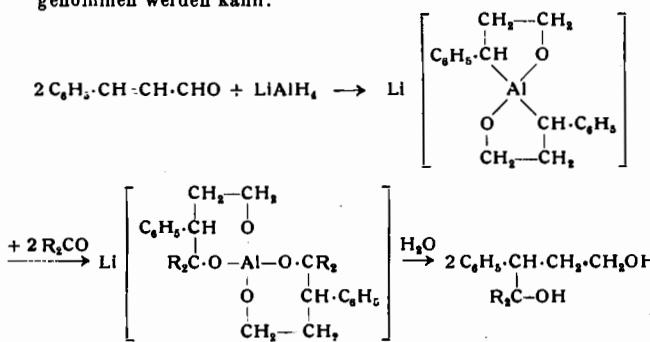
Einkristalle des 4,4'-Dijoddiphenylsulfons werden röntgenographisch untersucht. Die der monoklinen Raumgruppe $\text{C}_{\bar{h}}-\text{C}2/c$ zugehörigen Kristalle besitzen folgende Gitterdimensionen: $a_1 = 21,37 \text{ \AA}$; $a_2 = 4,92 \text{ \AA}$; $a_3 = 14,37 \text{ \AA}$ und $\alpha_3 = 116,7^\circ$. Die röntgenographische Dichte beträgt $2,39 \text{ g cm}^{-3}$. Die Zelle enthält 4 Formeleinheiten $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{J}_2\text{S}$. Die Berechnungen von zweidimensionalen Patterson-, gemischten Patterson- und Fouriersynthesen liefern die x,z-Koordinaten aller Atome der Moleköl. Unter Berücksichtigung der Projektionen bestimmter aus der Literatur bekannter Abstände lassen sich sämtliche Raumkoordinaten angeben. Hierdurch wird die Angabe des O—S—O-Winkels zu $111 \pm 4^\circ$ und des C—S—C-Winkels zu $106 \pm 2^\circ$ möglich.

A. DORNOW, Hannover: Über Reaktionen von Umsetzungsprodukten aus Lithiumaluminimumhydrid und Verbindungen mit polarisierter C—C-Doppelbindung.

Bei der Reduktion von organischen Verbindungen mit funktionellen Gruppen durch Lithiumaluminimumhydrid bildet sich meist zunächst eine Komplexverbindung mit Aluminium als Zentralatom, an das über je ein Heteroatom die organischen Reste als Liganden gebunden sind. Erst nach Hydrolyse wird daraus das eigentliche Reduktionsprodukt frei.

Komplexe, die C—Al-Bindungen enthalten, können entstehen, wenn sich das Hydrid an eine C—C-Doppelbindung anlagert. Diese Reaktion läßt sich bei Zimmertemperatur nur bei bestimmten Verbindungen, solchen mit polarisierter C—C-Doppelbindung, erreichen. Z. B. kann man vom Zimtaldehyd, Zimtsäureester, β -substituierten Zimtsäureestern sowie Benzalaceton und -acetophenon oder auch Furfurylideneacetaldehyd ausgehen. In diesen Verbindungen wird zunächst die Carbonyl- bzw. Ester-Gruppe und erst dann die C—C-Doppelbindung vom Hydrid angegriffen.

Nach Untersuchungen des Vortr. können derartige Komplexe ähnlich wie Grignard-Verbindungen z. B. mit Aldehyden oder Ketonen umgesetzt werden, wobei folgender Reaktionsverlauf angenommen werden kann:



Bei der Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen entstehen daraus also 1,4-Diole, mit Estern entspr. 1,4,7-Triole, mit Schiffsohen Basen 4-Amino-alkohole. Es werden so Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen erhalten, da in den Ausgangsstoffen bereits eine solche Gruppe vorhanden ist, die mit Lithiumaluminimumhydrid reagieren kann.

Diese Umsetzungen verlaufen langsamer als Grignard-Reaktionen. Jedoch dürfte die beschriebene Methode gerade zur Synthese oben erwähnter Verbindungsklassen insofern von Interesse sein, als bisher kein einfacherer Weg zu deren Darstellung bekannt ist.

W. ZIMMERMANN, Halle: Chlorierung von Methylchlorosilanen und die thermische Stabilität der Produkte.

Die drei Methylchlorosilane wurden systematisch bis zur Endstufe chloriert und die einzelnen z. T. isomeren Stufen durch Destillation, Sublimation und fraktionierte Adsorption isoliert. Die Konstitutionsermittlung geschah nach Krieble und Elliott durch hydrolytische Spaltung der Chlorierungsprodukte.

Die Chlorierung des Methyl-trichlorsilane geht sofort bis zum Trichlormethyl-trichlorsilan, ohne daß Zwischenstufen gefäßt werden können. In der Wärme tritt folgende Reaktion des Ausgangsmit dem Endprodukt ein:



Trimethyl-chlorsilan wird maximal von 8, Dimethyl-dichlorsilan maximal von 5 Chlor-Atomen substituiert.

Das Sublimationsvermögen aller dieser Verbindungen ist an die Anwesenheit einer Trichlormethyl-Gruppe in der Moleköl gebunden. Perchlorierte Methyl-chlorsilane können explosiv zerfallen, wobei u. a. die Bildung von Chlorwasserstoff und neuer Silicium-

Chlor-Bindungen dominiert. Es zerfallen nur Verbindungen, die in der Moleköl mindestens eine an Silicium gebundene Trichlormethyl-Gruppe, und mindestens ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoff-Atom enthalten, wobei letzteres Kohlenstoff-Atom direkt an Silicium gebunden sein muß.

Die neuerdings aus technischem Interesse ausgeführte Chlorierung von Methyl-polysiloxanen (Silikonole) ist nicht ungefährlich, da hierbei neben starken strukturellen Veränderungen der Siloxan-Ketten z. T. die genannten labilen Chlormethyl-chlorsilane entstehen können.

G. SCHÖNEWALD, Berlin: Über den Einfluß von Radikalstellen auf die optische Aktivität.

Die Kuhn-Freudenbergsche Kopplungstheorie der optischen Aktivität ist durch die Arbeitshypothese von F. Nerdel und G. Kresze fruchtbar erweitert worden¹³⁾. Diese gestattet es, den Einfluß von Kernsubstituenten auf den Drehwert optisch aktiver Phenyl-Verbindungen zu erklären bzw. vorauszusagen¹⁴⁾. Bisher ist der Einfluß des einsamen Elektrons auf ein Asymmetriezentrum in einem stabilen freien Radikal noch nicht untersucht worden. Nach der genannten Hypothese war zu erwarten, daß das ausgedehnte mesomere System des Trityls direkt am asymmetrischen Kohlenstoffatom einen starken Einfluß auf den Drehwert haben müßte. Als erste Verbindung dieser Art wurde das p-sec.-Butylphenyl-diphenylmethyl untersucht; die bisherigen Messungen haben ergeben, daß tatsächlich ein bedeutender Effekt auf die Rotationsdispersion vorhanden ist. Für das freie Radikal beträgt $[M]_{5460}^{20} 950 \pm 80^\circ$; das entsprechende p-sec.-Butylphenyl-diphenylchlormethan hat $[M]_{5460}^{20} 72,5 \pm 3^\circ$. Das zur Verfügung stehende optisch aktive Material reichte nicht aus, die im sichtbaren Bereich bereits vorhandene starke Anomalie der Dispersionskurve des Radikals zu bestimmen; sie soll nach Abschluß der weiteren Arbeiten veröffentlicht werden. Die Ergebnisse lassen erwarten, daß es möglich sein wird, auch Probleme der Elektronenstruktur organischer Verbindungen erfolgreich zu untersuchen.

K. D. GUNDERMANN, Münster: Über Umlagerungen einiger β -Chlor-thioäther bei Substitution des Chlor-Atoms.

Beim Umsatz des Adduktes (I) aus α -Chlor-acrylnitril und Benzylmercaptan mit flüssigem Ammoniak oder Kalium-phthalimid und anschließender Hydrolyse erhält man als Hauptprodukt nicht S-Benzyl-D,L-cystein¹⁵⁾, sondern S-Benzyl-D,L-isocystein, α -Benzylmercapto- β -amino-propionsäure. Die unabhängige Synthese von (I) aus α -Oxy- β -benzylmercapto-propionitril¹⁶⁾ und PCl_5 in Benzol, die Chlorwasserstoff-Abspaltung mit Triäthylamin zu β -Benzylmercapto-acrylnitril sowie die relative Reaktionsträgheit des Chloratoms zeigen, daß (I) die früher¹⁵⁾ angenommene Struktur eines α -Chlor- β -benzylmercapto-propionitrils hat. Bei der Substitution des Chlor-Atoms tritt somit Umlagerung der Benzylmercapto-Gruppe in die α -Stellung ein; diese Umlagerung wird deduziert durch das Auftreten eines cyclischen Sulfoniumsalzes als Zwischenstufe¹⁷⁾. Setzt man (I) mit Natrium-benzoësäure-sulfonimid (Saccharin-natrium) in Dimethyl-formamid um, so verläuft der Austausch des Cl-Atoms gegen den Saccharin-Rest erheblich langsamer als der gegen die Amino- bzw. Phthalimid-Gruppe; der Anteil an ohne Umlagerung entstandenem Substitutionsprodukt erreicht jedoch etwa 25 % des erhaltenen Gemisches der isomeren Benzylmercapto-benzoësulfonimid-propionitrile, wie die Hydrolyse (40 h Erhitzen mit Essigsäure/konz. Salzsäure 1:1) zu S-Benzyl-isocystein bzw. -cystein ergab. Der relative Anteil der beiden Aminosäuren in den erhaltenen Gemischen wurde ultrarotspektrographisch bestimmt; ihre präparative Trennung gelang am besten an einer Kationen-Austauschersäule (Lewatit S 100) durch fraktionierte Elution mit Natriumchlorid-Lösung.

α -Chlor- β -äthylmercapto-propionitril (II) und α -Chlor- β -benzylmercapto-propionsäure-methylester (III) verhalten sich bei den genannten Substitutionsreaktionen analog (I), wobei (III) sich mit Saccharin-natrium etwa 7 mal so rasch umsetzt wie (I) (Ausb. etwa 40 % d.Th.).

F. BOHLMANN, Braunschweig: Zur Synthese natürlich vorkommender Polyacetylen-Verbindungen.

In den letzten Jahren sind zahlreiche natürlich vorkommende Polyne isoliert worden¹⁸⁾. Unter anderem auch einige Antibiotika, so z. B. das Mycomycin und das Nemotin. Beide Substanzen gehen mit Alkali in isomere Verbindungen über. Die Struktur des „Iso-

¹³⁾ Z. Elektrochem. 56, 234 [1952].

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 580, 35 [1953].

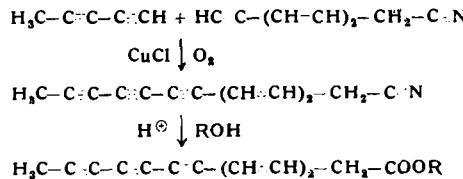
¹⁵⁾ K. D. Gundermann, P. Michelet, Liebigs Ann. Chem. 578, 45 [1952], vgl. auch diese Ztschr. 64, 594 [1952].

¹⁶⁾ O. Gawron u. A. J. Glaid, J. Amer. chem. Soc. 71, 3232 [1949].

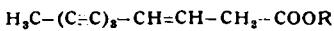
¹⁷⁾ R. C. Fuson, C. C. Price u. D. M. Burness, J. organ. Chemistry 11, 477 [1946].

¹⁸⁾ F. Bohlmann, diese Ztschr. 65, 385 [1953].

"mycomycins" ist eindeutig aufgeklärt^{19). Die Synthese dieser antibiotisch wirksamen Substanz gelang auf folgendem Wege:}



Der erhaltene Ester ist in allen Eigenschaften mit dem aus natürlichem Material erhaltenen identisch, der Misch-Fp gibt keine Depression. Das niedere Homologe, das evtl. in naher Beziehung zum Neomycin A steht, wurde analog dargestellt:



Der isomere Ester, der nach Überführung in das entsprechende Keton mit einem Naturstoff aus *Artemisia vulgaris* identisch sein könnte, wurde ebenfalls aufgebaut:



Die Eigenschaften und Spektren der neuen Verbindungen werden angegeben.

W. SIEMES, Berlin: *Entstehung von Gasblasen an Verteilern mit kreisförmigen Löchern.*

Um Gas- und Flüssigphase in Kontakt miteinander zu bringen, wird vielfach das Gas durch Verteilerplatten im Boden von Flüssigkeitssäulen eingeleitet, wobei eine Dispersion der Gasphase in Gasblasen eintritt. Von der Größe der Gasblasen hängt die Größe der Phasengrenzfläche bezogen auf ein bestimmtes Gasvolumen ab und damit der Stoff- und Energieaustausch zwischen den beiden Phasen. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Blasengröße von Lochradius, Gasdurchsatz und Stoffkonstanten bei einzelnen, nach oben gerichteten, kreisförmigen Löchern (Düsen) sowie die Wechselwirkung solcher Düsen, die bei Verteilerplatten nebeneinander geschaltet sind.

Die Entstehung der Blasen an Einzeldüsen erweist sich im quasistatischen Fall (sehr langsame Entstehung) einer Berechnung nach den Methoden der Kapillaritätstheorie weitgehend zugänglich. Die Ergebnisse von Rechnung und Experiment stimmen gut überein. Die Blasenbildung bei höheren Durchsätzen lässt sich nicht mehr einheitlich behandeln, es muss unterschieden werden zwischen der Bildung bei konstantem Gasstrom durch die Düse, bei vernachlässigbarem Strömungswiderstand der Düse und bei sehr hohen Durchsätzen, wo keine periodische Blasenbildung an der Düsemündung mehr auftritt. Die Meßergebnisse für diese verschiedenen Fälle lassen sich deuten, wobei zum Teil eine quantitative Erfassung möglich ist.

Die Untersuchungen an Verteilern (Düsensystemen) zeigen, daß sich die an Einzeldüsen gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Blasengröße weitgehend auf diesen Fall übertragen lassen. Zusätzliche Effekte treten auf, wenn nicht alle Düsen durchströmt werden. Unter bestimmten Bedingungen kann durch solche Düsen ohne Gasdurchsatz Flüssigkeit nach unten strömen.

U. v. WEBER, Rostock: *Die Ermittlung von Trennwirkungen durch eine neue Art von Diagrammen.*

Bei der üblichen Bildwiedergabe von Mischungen durch eine Variable lassen sich Änderungen bei kleinen Molenbrüchen nur schlecht veranschaulichen. Ist die ganze Mischungsreihe darzustellen, so ist eine in x und $1-x$ symmetrische Transformation der Mischungskoordinate zweckmäßig, so daß zu kleinen und zu großen Beträgen hin, $x \rightarrow 0$ und $x \rightarrow 1$ die Bildstrecke für eine kleine Änderung dx sich zunehmend vergrößert. Die einzige rationelle Transformation dieser Art ist die Skala der Logarithmendifferenzen: $x' = \lg x - \lg(1-x)$; denn sie macht die Differenz der chemischen Potentiale zweier idealer Mischungspartner $\mu_1 - \mu_2$ für das Argument x' zu einer Geraden und sie läßt deshalb zu einer reversiblen Trennarbeit sofort die Verschiebung im Molenbruch ablesen und eignet sich damit zur Nomographie von Trennverfahren.

Bild 1 zeigt als verkleinerte Skizze ein Nomogramm zur Ermittlung der Anreicherungen bei Destillationen und Rektifikationen aus der Blase. In der gewöhnlichen Darstellung sind die Rayleighschen Anreicherungsintegrale so unvorteilhaft, daß man nur wenige davon und diese nur für mittlere Molenbrüche einzeichnen kann. Im transformierten Diagramm dagegen bilden sie einen Doppelfächer hyperbelartiger Kurven, die in so dichter Folge für alle vorkommenden Werte von α zu zeichnen sind, daß ein universelles Diagramm entsteht; es ist auch für Gemische mit

¹⁹⁾ *W. D. Cramer u. I. A. Solomons*, J. Amer. chem. Soc. 74, 3838 [1952].

veränderlichem α , also insbes. nichtideale Gemische brauchbar, indem man abschnittsweise mit der jeweiligen Kurve des mittleren Parameters auswertet. Weitere Anwendungen bietet die Flash-Destillation von Viskoformgemischen und die Verteilung im Gegenstrom nach Rometsch. Es wird auf die Zweckmäßigkeit der neuen

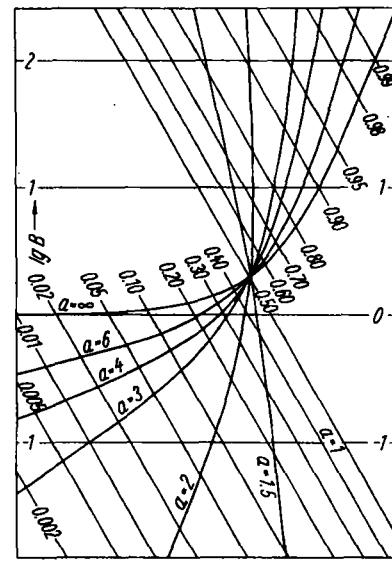


Bild 1

Darstellung für Phasendiagramme hingewiesen, z.B. für Systeme nicht mischbarer Flüssigkeiten, wenn die experimentellen Ergebnisse bei geringer gegenseitiger Löslichkeit mit den in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur ermittelten in Zusammenhang zu bringen und auf ihre theoretische und praktische Konsistenz zu prüfen sind.

F. WOLF, Halle: *Die relative Säurestärke von Ionenaustauschharzen, ermittelt an Gleichgewichts-, Leitfähigkeits- und Kinetik-Messungen.*

Es wurden drei Austauschharze vom Typus der handelsüblichen sulfuierten Phenol-Formaldehyd-Kondensate untersucht. Durch die Bestimmung der Neutralsalzspaltung sowohl im statischen Gleichgewicht als auch unter den dynamischen Bedingungen im Filterbett läßt sich für sie eine relative Säurestärke festlegen. Als katalytische Reaktion diente die Rohrzuckerinversion. Die Reaktionen der Esterhydrolyse erwiesen sich für vorliegenden Zweck als ungeeignet, da bei den benutzten Austauschharzen die Neutraladsorption das Reaktionsgeschehen beherrscht.

Die Messungen der Leitfähigkeit und der Rohrzuckerinversion weisen den drei untersuchten Austauschharzen die gleiche Abstufung hinsichtlich ihres erkennbaren Reaktionsverhaltens zu, während die Gleichgewichtsmessungen zu einem abweichenden Ergebnis führen. Dies legt es nahe, bei Ionenaustauschharzen einmal solche Reaktionen zu unterscheiden, bei denen die Harze hinsichtlich ihrer austauschaktiven Gruppen nur in ihrem „Ruhezustand“ beansprucht werden (z.B. bei der Ermittlung der Leitfähigkeit, der H^+ -Ionen-Katalyse u. a.), und zum anderen solche, bei denen Ionenaustauschreaktionen mitwirken. Mit den letzteren könnten ständige Änderungen im Dissoziationsverhalten der austauschaktiven Gruppen einherlaufen. So betrachtet ist interessant, daß im vorliegenden Falle von Kationenaustauschharzen auch das negativ geladene Harzanionengerüst einen Leitfähigkeitsanteil besitzt.

F. WOLF, Halle: *Die Verteilung und die Diffusion von Ionen in Austauschern.*

Für die drei im obigen Referat erwähnten Kationenaustauschharze wurde die Donnan-Verteilung der Elektrolyte HCl und NaCl geprüft. Die Gültigkeit der Donnanschen Formulierung der Ionenverteilung ist bei den vorliegenden Austauschharzen dann formal erfüllt, wenn die Außenelektrolyt-Konzentration (= Lösungskonzentration) etwa mit der Konzentration der Fest-Ionen in der Harzphase übereinstimmt. Für andere Außenelektrolyt-Konzentrationen lassen sich die Versuchsergebnisse in dem Sinne deuten, daß bei niederen Elektrolyt-Konzentrationen die unvollständige Dissoziation der Sulfo-Gruppen und bei höheren Elektrolyt-Konzentrationen eine teilweise Festlegung des „freien“ Wassers im Harz die Ionenverteilung vorwiegend bestimmen kann. Das Quellverhalten der Harze wird in diesem Zusammenhang beschrieben.

Für HCl durchläuft der Diffusionskoeffizient in der Harzphase D_i in Abhängigkeit von verschiedenen Quellzuständen ein Maximum, während für NaCl eine ständige Zunahme von D_i mit kleiner werdender Außenelektrolyt-Konzentration zu verzeichnen ist. Die einzelnen Einflußgrößen wurden in diesem Zusammenhang erörtert.

W. KORANSKY, Berlin-Dahlem: *Ionenbindung an Austauscherharze im Organismus.*

Bei der Behandlung von Ödemkrankheiten werden in steigendem Maße Kationenaustauscher verschiedener chemischer Konstitution verwendet, welche das mit dem Wasser stets gleichzeitig retinierte Natrium binden und eliminieren sollen. Auf ihrem Weg durch den Magen-Darmkanal werden diese Austauscher mehrfach umgeladen entsprechend der Änderung in der Zusammensetzung des sie umgebenden Ionenmilieus durch Sekretions- und Resorptionsvorgänge. Während sie im Magen weitgehend H-Ionen binden, werden diese im Dünndarm zunächst von Natrium-Ionen den Eigenschaften der einzelnen Austauscher entsprechend mehr oder weniger verdrängt, und die Natrium-Ionen dann im Dickdarm wieder zum Teil gegen Kalium- und Calcium-Ionen ausgetauscht. Die Höhe der endgültigen Ionenbeladung, besonders der hier interessierenden Natrium-Beladung, wird in erster Linie bestimmt durch die Verweildauer in den einzelnen Darmabschnitten; eine schnelle Dickdarmassage erhöht die erwünschte Natrium-Beladung, bei langsamer Passage steigt die Kalium-Bindung zu unerwünschten Werten an. Die Natrium-Zufuhr mit der Kost spielt für die Beladung eine sekundäre Rolle. Die für die Therapie geeigneten Austauscher sind Harze mit Sulfo- und Carboxyl-Gruppen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die größere Kapazität der Carboxyl-Harze gegenüber den Sulfo-Harzen nur zu einem Teil zur Alkali-Ionenbindung im Organismus zur Verfügung steht auf Grund ihrer viel geringeren Wasserstoffionen-Dissoziation bei den in vivo vorkommenden p_H -Werten.

E. BLASIUS, Berlin: *Die Trennung der Platinmetalle mit Hilfe von Anionenaustauschern (mit U. Wachtel).*

In systematischen Einzelversuchen wurde das Verhalten der Chlorokomplexe der Platinmetalle Rh, Ru, Pd, Ir und Pt auf dem Anionenaustauscher Permutit ES in der Hydroxyl-, Chlorid- und Acetat-Form untersucht. Auf der Hydroxyl-Form fallen Rh und Ru als Hydroxyde aus, während die Chlorokomplexe des Pd, Ir und Pt in unterschiedlichem Grade beständig sind. Pd läßt sich mit Hydroxyl-Ionen eluieren; Ir wird unter ihrer Einwirkung reduziert; Pt geht in einen partiellen Hydroxokomplex über, wird aber auf dem Austauscher festgehalten. Auf der Chlorid-Form des Harzes liegt ein viel festerer Bindungszustand der Chlorokomplexe vor. Eine Elution tritt fast nur mit starken Mineralsäuren unter Anwendung relativ großer Flüssigkeitsmengen ein. Eine schwächere Bindung wird dagegen auf dem Austauscher in der Acetat-Form beobachtet.

Bei der Trennung des Pd vom Pt läßt sich der $(PdCl_4)^{2-}$ -Komplex von der Hydroxyl-Form des Austauschers mit 1 n NaOH eluieren, während der gleichzeitig gebildete Hydroxochlorokomplex des Pt auf dem Austauscher verbleibt. Er läßt sich anschließend quantitativ mit 2,5 n HNO_3 entfernen.

Die Trennung des Ir vom Pt wird nach der Reduktion des Ir von der vier- zur dreiwertigen Stufe auf der Hydroxyl-Form des Austauschers vorgenommen. Die Elution des Ir(III)-oxalato-Komplexes geschieht mit 1 n NaOH, die des Pt anschließend wieder mit HNO_3 .

Nach der Übergabe der Chlorokomplexe des Rh und des Pt über die Hydroxyl-Form des Austauschers wird das ausgeschiedene Rhodiumhydroxyd mit 1 n NaOH quantitativ eluiert; Pt wird mit HNO_3 entfernt.

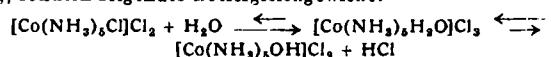
Eine quantitative Trennung des Rh vom Ir ließ sich nicht erzielen, jedoch eine weitgehende Anreicherung.

Eine Abtrennung der kationischen Begleitmetalle von den Chlorokomplexen der Platinmetalle mit Hilfe von Ionenaustauschern wird beschrieben.

S. STEGEMANN, Berlin: *Stabilität einfacher Kobaltkomplexe in Lösung.*

Das Chloropentaminkobalt(III)-chlorid, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_4$, Purpureochlorid genannt, sowie das Aquopentaminkobalt(III)-chlorid, $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_4$, Roseochlorid genannt, ist weder in rein wässriger Lösung noch in Lösungen, die zusätzlich Salzsäure enthalten, stabil. Nach der Literatur soll sich in Lösungen, die 10^{-3} bis 10^{-4} n HCl und 0,005 molal an Purpureo- bzw. Roseochlorid sind, ein reversibles Gleichgewicht zwischen beiden Salzen einstellen. Durch Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration konnte gezeigt werden, daß in Lösungen, die 10^{-3} n bis 10^{-4} n an HCl und 0,005 molar an Roseo-

bzw. Purpureochlorid waren, nicht ein Zweiergleichgewicht vorlag, sondern folgendes Dreiergleichgewicht:



Roseochlorid steht stets im Gleichgewicht mit Hydroxochlorid $[Co(NH_3)_5OH]Cl_4$. Das Gleichgewicht stellt sich augenblicklich ein und liegt fast ganz auf der Seite des Roseosalzes. Die Gleichgewichtskonstante konnte zu $K = 1,4 \cdot 10^{-5}$ bestimmt werden. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Roseo- und Purpureochlorid erfolgt sehr langsam. Die Gleichgewichtslage wird nach ungefähr 700 h erreicht. Wird während der gesamten Einstelldauer fortlaufend die Leitfähigkeit und der p_H -Wert der Lösung gemessen, so kann für jeden beliebigen Zeitpunkt der Gehalt der Lösung an Roseo-, Purpureo- und Hydroxochlorid wie an HCl berechnet werden. Rechnet man den Gehalt der Lösung an Hydroxochlorid auf Roseochlorid um, so kann die Gleichgewichtskonstante für das reversible Zweiergleichgewicht Roseochlorid-Purpureochlorid bestimmt werden. Sie beträgt ungefähr: $K_2 = 0,19$.

G. VORMUM, Berlin: *Katalytische Para-Wasserstoff-Umwandlung an Legierungen.*

Zur Beantwortung der Frage, welcher Bestandteil des Ausgangsgemisches z. B. der Äthylen-Hydrierung durch den Katalysator aktiviert wird, dient die p-Wasserstoff-Umwandlung als Modellreaktion. Es wird über Untersuchungen berichtet, die sich auf Arbeiten von Rienäcker und Sarry am System Cu-Pt beziehen und über neuere Arbeiten an Cu-Ni und Cu-Pd. Die drei Systeme bilden lückenlose Reihen von Mischkristallen, deren Gitterkonstanten angenähert linear mit der Zusammensetzung verlaufen. Die Kurven der Aktivität und der Aktivierungsenergie (gegen die Zusammensetzung aufgetragen) zeigen im Gegensatz dazu starke Wirksamkeits-Sprünge, so daß man die Kontakte in Ni-, Pd- und Pt-ähnliche hochwirksame und in Cu-ähnliche unwirksame einteilen kann. Der dominierende Einfluß des Cu reicht in keinem Fall bis zu 50 % seines Gehaltes. Die Gitterkonstante beeinflußt den Aktivitätsverlauf also nicht maßgeblich.

Beim Vergleich der Aktivitätskurven der p-H₂-Umwandlung mit denen der Äthylen-Hydrierung zeigt sich weitgehende Analogie, die zu dem Schluß führt, daß im wesentlichen der Wasserstoff einer Aktivierung seitens des Katalysators unterliegt. Die Systeme Cu-Pd und Cu-Pt bilden Überstrukturen, die durch 20-tägiges Tempern bei 280 °C erhalten werden.

Diese zeigen eine starke Erniedrigung der Aktivierungsenergie, die bei CuPt und C_nPt weit unter dem Wert des reinen Platins geht.

W. RÜDORFF und *E. SCHULZE*, Tübingen: *Neue Alkali-Graphit-Verbindungen.*

Durch thermischen Abbau von C₆₀K sowie durch Umsetzung von Graphit mit Kalium und Rubidium konnten in dem Gebiet zwischen C₆₀Me und C₆₀Me fünf verschiedene Phasen oder „Stufen“ nachgewiesen werden. Außer der bisher schon bekannten 1. Stufe C₆₀Me und der 2. Stufe C₆₄Me — bisher fälschlich als C₆₈Me formuliert — existieren noch C₆₈Me (3. Stufe), C₆₉Me (4. Stufe) und C₇₀Me (5. Stufe). In der 3., 4. und 5. Stufe ist in regelmäßiger Folge in jeder 3., 4. oder 5. Schichtenlücke des Graphitgitters eine Alkalischicht eingelagert. Mit der Einlagerung ist nicht nur eine Aufweitung des Graphitgitters in Richtung der c-Achse, sondern auch eine Verschiebung der C-Ebenen gegeneinander verbunden. Diejenigen C-Ebenen, zwischen die eine Alkalischicht tritt, haben identische Lagen übereinander, während die anderen wie im Graphit zueinander orientiert sind.

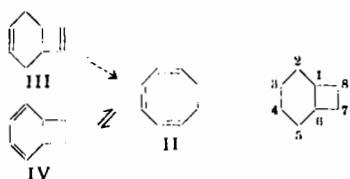
Magnetische Messungen an den Kalium- und Rubidium-Verbindungen, die z.T. bei Prof. Klemm (Münster) vorgenommen wurden, haben ergeben, daß die Suszeptibilitäten der einzelnen Stufen sich nicht additiv aus den Suszeptibilitäten von Graphit und Alkalimetall zusammensetzen. Alle Stufen sind schwach paramagnetisch.

Bei Einwirkung von im flüssigen NH₃ gelöstem Na, Li und Ca auf Graphit entsteht ein neuer Typus von blauen Metall-Graphitverbindungen, in denen neben den Metallatomen noch NH₃-Moleküle in das Graphitgitter eingelagert sind. Die 1. und 2. Stufe der Na-Verbindung haben die angeneherte „Ideal“-Zusammensetzung C₁₂Na·2 NH₃ und C₂₇Na·2 NH₃. Bronzefarbenes C₆K gibt mit flüss. NH₃ eine blaue 1. Stufe C₁₂K·2 NH₃. Durch die Einlagerung von Metallatomen und NH₃-Molekülen wird der Abstand der C-Schichten bei all diesen Verbindungen auf 6,6 Å vergrößert.

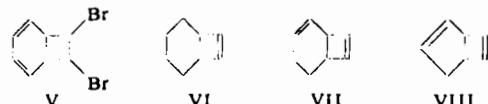
E. VOGEL, Karlsruhe: *Vierring-Verbindungen aus Cyclooctatetraen.*

Cyclooctatetraen (I) läßt sich nach W. Reppe und H. Schlenk mit Lithium zu Cyclooctatrien (II) reduzieren. K. Ziegler und H. Wilms beobachteten als Primärprodukt der Reduktion von I mit Natrium und Methylanilin einen bicyclischen Kohlenwasser-

stoff, für den sie die Struktur des Bicyclo(4,2,0)octadien-3,7 (III) vorschlugen. III lagert sich beim Erhitzen in II um. A. Cope und Mitarbeiter konnten nachweisen, daß II im dynamischen Gleichgewicht steht mit dem Bicyclo(4,2,0)-octadien-2,4 (IV).

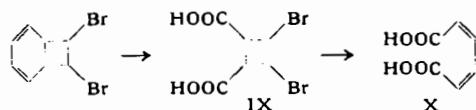


Den leichten Übergang von IV in II erklärt die Spaltungsregel von O. Schmidt, nach der die 1,6-Vierringbindung in IV durch zwei Doppelbindungen geschwächt ist. Daher sollte sich auch das zu IV isomere Bicyclo(4,2,0)octadien-2,7 (VII) in II umlagern können. Eine Isomerisierung von III nach II ist nicht direkt möglich, könnte jedoch über VII eintreten.



Cyclooctatetraen-dibromid (V) erwies sich als geeignete Ausgangsverbindung für eine Synthese von VII. Katalytische Hydrierung der Doppelbindungen von V und nachfolgende Enthalogenierung ergibt Bicyclo(4,2,0)oeten-7,8 (VI), welches bereits eine Doppelbindung im Vierring enthält. Wird V nur partiell hydriert, dann entsteht bei Enthalogenierung VII. Im Gegensatz zu IV zeigt VII keine Tendenz sich zu II zu isomerisieren. Auch das analog gebaute Bicyclo(3,2,0)heptadien-2,6 (VIII) zeichnet sich durch unerwartete Stabilität aus. III muß daher ebenfalls eine stabile Verbindung sein. Zieglers Kohlenwasserstoff war sehr wahrscheinlich mit IV identisch.

Eine interessante Aufspaltung einer Vierringbindung wurde bei der Enthalogenierung von 1,2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-3,4 (IX) beobachtet. Wider Erwarten entstand dabei nicht $\Delta^{1,2}$ -Cyclobutendicarbonsäure-3,4, sondern Muconsäure X.



H.-W. WANZLICK, G. GOELLNER und H. MILZ, Berlin: Cyclopentenon, Reindarstellung und Eigenschaften.

Zwei Verfahren, die für eine präparative Darstellung des Cyclopenten(1)ons(3) bisher in Frage kamen^{20, 21}, haben gemeinsam, daß man die Keto-Gruppe des Ausgangsmaterials, des Cyclopentanons, zunächst entfernt, um sie später an einem anderen Kohlenstoffatom wieder auszubilden. Zwei neue zum Cyclopentenon führende Wege übernehmen gleich die ursprüngliche Carbonyl-Gruppierung.

Das leicht zugängliche 2-Chlor-cyclopentanon wird — Weg 1 — in die Acetoxy-Verbindung verwandelt und diese durch thermische Essigsäure-Abspaltung in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur mit guten Ausbeuten in Cyclopentenon übergeführt. Bei Weg 2 wird die Keto-Gruppe des Chlorcyclopentanons zunächst durch Ketalisierung geschützt. Chlorwasserstoff-Abspaltung und Hydrolyse des ungesättigten Ketals führt dann zum gesuchten Keton. Die einzelnen Schritte verlaufen mit guten Ausbeuten.

Der Kp des reinen Cyclopenten(1)ons(3) (154 °C) liegt wesentlich höher als bisher angegeben (135/37 °C). Das ungesättigte Keton ist im Gegensatz zum Cyclopentanon mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Bei der (sauren) Kondensation mit Benzaldehyd wird unter Verschiebung der Doppelbindung 3,5-Dibenzyl-cyclopenten(1)on(4) erhalten, dessen Darstellung schon früher auf anderem Wege gelang²². Es wird versucht, das noch unbekannte Cyclopenten(1)on(4) zu synthetisieren.

ROLAND MAYER und WILHELM TREIBS, Leipzig: Synthesen mit Cyclopentanon-o-carbonsäureester (vorgetr. von R. Mayer).

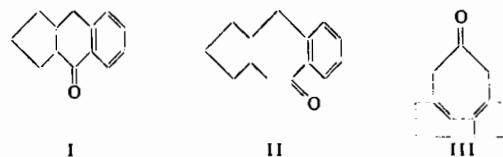
Der leicht aus Adipinsäure erhältliche Cyclopentanon-o-carbonsäureester wurde über die Alkaliverbindung mit Alkyhalogeniden, Cinnamyl-, Phenylpropyl-bromid und mit ω -Bromfettsäureestern und α -Bromdicarbonsäureestern kondensiert. Die Cyanhydrine der durch Ketospaltung entstandenen Alkylcyclopentanone waren

²⁰⁾ E. Dane u. K. Eder, Liebigs Ann. Chem. 539, 207 [1939].

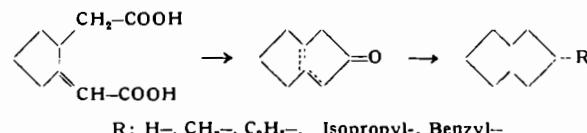
²¹⁾ W. Treibs u. Mitarb., Chem. Ber. 86, 622 [1953].

²²⁾ H.-W. Wanzlick, Chem. Ber. 86, 41 [1953].

beständig und konnten in cyclisierungsfähige Säuren übergeführt werden. So wurde z. B. vom Benzyl-cyclopentanon aus über das Cyanhydrin 2,3-Trimethylen-tetralon(1) (I) erhalten.



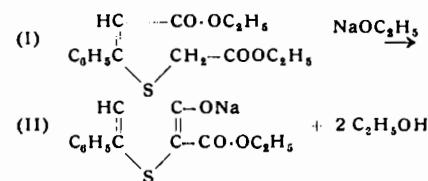
Des weiteren wurden die o-substituierten Cyclopentanone Grignard- und Reformatski-Reaktionen unterworfen. Aus Benzylcyclopentanon und Bromessigester bzw. Cyclopentanon-o-essigsäureester und Benzylmagnesium-bromid entstand nach Wasserabspaltung, Hydrierung, Verseifung und anschließender Cyclisierung mit wasserfreier Flüssigkeitsäure ein 5,6-Trimethylen-1,2-benzocyclohepten(1)-on(3) (II). Durch Pinakon-Reduktion des Cyclopentanon-o-essigsäureesters bildete sich nach Wasserabspaltung und Cyclisierung ein 1,2-Trimethylen-3,4-trimethylen-cycloheptadien(1,3)-on(6) (III) und nach der Einwirkung von CH_3MgJ und anschließender Dehydrierung ein Trimethylen-methyl-azulen. Aus Cyclopentanon-o-essigsäureester wurden über eine Reformatski-Reaktion mit Bromessigester nach Wasserabspaltung, Cyclisierung und Grignardierung Alkyl-Derivate des Bicyclo-octaens und -octans dargestellt.



Diese Verbindungen ließen sich nicht zu Alkyl-pentalenen dehydrieren.

H. SCHEIBLER, Berlin: Synthese von Oxythiophen-carbonsäureestern.

Die Natrium-Verbindung des β -Mercapto-zimtsäureesters liefert mit Chloressigester in alkoholischer Lösung zwei verschiedene Verbindungen. Neben dem erwarteten Reaktionsprodukt, S-(Carbäthoxymethyl)- β -mercaptopizimtsäureester (I), wurde noch eine um 1 Mol Alkohol ärmer kristallisierte Verbindung (Fp 69 °C) erhalten, die mit FeCl_3 ein tiefblau gefärbtes Komplexsalz bildet, eine Reaktion, die auch Salicylsäureester zeigt. Es handelt sich hier um die Bildung von 5-Phenyl-3-oxy-thiophen-carbonsäure(2)-äthylester, als Natriumsalz (II) isoliert, durch cyclische Esterkondensation:

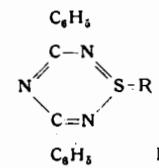


Die entsprechende Reaktion war auch mit S-(Carbäthoxymethyl)- β -mercaptopo-crotonsäure-äthylester möglich. Bei der Kondensation mit Natriummäthylat entstand 5-Methyl-3-oxythiophen-carbonsäure(2)-äthylester. Die Leichtigkeit mit der diese Kondensation eingetreten ist durch die Bildung des energiearmen Thiophen-Rings bedingt.

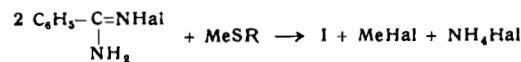
Auch der in 5-Stellung nicht substituierte 3-Oxythiophen-carbonsäure(2)-äthylester ist durch cyclische Esterkondensation erhalten worden und zwar aus S-Carbäthoxymethyl)- β -mercaptopo-acrylsäure-äthylester, der durch Anlagerung von Thioglykolsäureester an Propiolsäureester dargestellt wurde.

J. GOERDELER, Bonn: Über ein neues Ringsystem mit vierwertigem Schwefel.

Die Reaktion von N-Halogen-Derivaten des Benzamidins mit einigen Alkylmercaptiden lieferte in 40–50 proz. Ausbeute gelbe, kristalline Stoffe, denen auf Grund von Analyse, Mol.-Gewicht und Reaktionen eine cyclische Struktur zugewiesen werden muß:

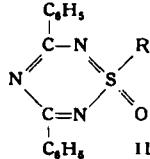


Ihre Entstehung läßt sich durch die Gleichung wiedergeben:



Die Verbindungen sind schwach basisch, sie lassen sich glatt zu farblosen, Sauerstoff-haltigen Derivaten der Konstitution II oxydieren, die gegen weitere Oxydation sehr resistent sind. Der hydrolytische Abbau von I führt zu Stickstoff-haltigen Produkten und den entsprechenden Sulfin-säuren R-SO₂H.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Fr. D. Loevenich ausgeführt.



H. BAGANZ, Berlin: Umsetzungen mit 1,2-Dihalogen-1,2-dialkoxyäthanen.

Die durch Chlor-Anlagerung an die 1,2-Dialkoxyäthene zugehörigen 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthane werden durch Messung der Hydrolysegeschwindigkeit charakterisiert. Die Umsetzung zwischen 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxyäthan und Brenzcatechin liefert durch Ringschluß Brenzcatechin-2,3-diäthoxy-äthylenäther. 1,2-Dichlor-1,2-dipropoxyäthan gibt mit Propylat Glyoxal-tetrapropylacetal. Mit Glykol und Anilin reagiert die Verbindung bei Gegenwart von H-Ionen formal wie Glyoxal unter Bildung von Naphthodioxan bzw. Tetraanilinoäthan. Bei der Umsetzung mit methanolischer Kalilauge wird überwiegend 1,2-Dimethoxy-1,2-dipropoxyäthan durch Substitution erhalten, während gepulvertes Kaliumhydroxyd in Paraffinöl glatt die Abspaltung von Chlorwasserstoff zum 1-Chlor-1,2-dipropoxyäthan bewirkt. Die weitere Abspaltung von Chlorwasserstoff gelingt in der Alkalischmelze nur mit geringsten Ausbeuten, so daß der Nachweis des 1,2-Dipropoxyäthins nur qualitativ möglich ist.

1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthane können präparativ einfacher aus Glyoxal-tetraacetalen durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid erhalten werden.

Die Reaktion von 1,2-Dialkoxyäthenen mit Chlorjod wurde untersucht. Bei Anwesenheit von Pyridin bilden sich 1,2-Dialkoxyäthan-1,2-bis-pyridiniumchloride und -bis-pyridiniumiodide in äquimolaren Menge. Diese Verbindungen können auch aus 1,2-Dihalogen-1,2-dialkoxyäthern und Pyridin erhalten werden. Das bei der Umsetzung von 1,2-Dialkoxyäthen und Chlorjod in Abwesenheit von Pyridin sich zunächst bildende Chlorjod-Addukt wird durch weitere Einwirkung von Chlorjod in elementares Jod und 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthanen überführt. Es gelingt das gebildete 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthan als bis-Pyridiniumchlorid nachzuweisen. Damit kann der Reaktionsverlauf der Umsetzung von 1,2-Dialkoxyäthenen mit Chlorjod in Pyridin als geklärt angesehen werden.

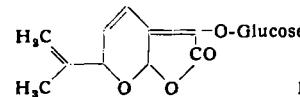
Einwirkung von Brom auf 1,2-Dialkoxyäthan-bis-pyridiniumhalogenide führt zu 1,2-Dialkoxyäthan-bis-pyridiniumperbromiden, die milde Bromierungsmittel darstellen.

ERICH LEHMANN, Berlin: Über einige Dinitrilcarbonsäureester und ihre Umwandlungen.

Bei den untersuchten Objekten handelt es sich um den 1908 von Benary dargestellten α,γ -Dicyan-acetessigsäure-äthylester (I), den α,γ -Dicyan- α -methyl-acetessigsäure-äthylester (II), Fp 73,5 °C und um den β -Oxo- α,δ -dicyan-adipinsäure-äthylester (III), Fp 134,5 °C. — Verseifung mit Salzsäure führt I in das Hydrochlorid des zugehörigen Diamids (Fp 182 °C) über, alkalische Verseifung verwandelt I in 4-Oxy-5-cyan-pyrrol-carbonsäure-(3) (IV) (Zers. > 320 °C), die durch Methylierung mit Diazomethan in 1-Methyl-4-methoxy-5-cyan-pyrrol-carbonsäure-methylester-(3) (Fp 139,5 °C) übergeht. Durch saure Verseifung dieses Esters wird je nach Bedingungen 1-Methyl-4-methoxy-5-cyan-pyrrol-carbonsäure-(3) (Fp 272,5 °C) oder das Hydrat des 5-Monamide der 3-Oxy-pyrrol-dicarbonsäure-(3,5) (Zers. > 250 °C) erhalten, das auch aus IV durch Einwirkung 90proz. Schwefelsäure entsteht. Bei der Hydrierung geht I unter Aufnahme von 1 Mol H₂ in den orangefarbenen Ester C₈H₁₀O₃N₂ (Fp 162 °C) über, der sich zur zugehörigen ockerfarbenen Säure C₈H₈O₃N₂ (Fp 244 °C) verseifen läßt, beides Verbindungen noch ungeklärter Konstitution. — II wird aus I durch Methylierung mit Dimethylsulfat erhalten. Aus der Verseifung von II mit Salzsäure geht das Monohydrat eines der beiden möglichen Monoamide (Fp 188 °C) hervor; alkalische Verseifung liefert das Cyan-acetyl-methyl-malonsäuremonamid (Zers. bei 170 °C). Die Hydrierung von II führt zu α,γ -Dicyan- α -methylbuttersäure (Fp 219 °C). — III, hergestellt durch Abänderung der Benaryschen Synthese des Chloracetyl-cyan-essigsäure-äthylesters, der Zwischenstufe zu I, entsteht in Form des Monohydrates. Daneben bildet sich das Enol-ammoniumsalz (Fp 173 °C u. Zers.) und Cyan-malonsäure-monoäthylester (Fp 115 °C u. Zers.). 30proz. Schwefelsäure verseift III zur Säure C₈H₈O₃N (Fp 134 °C), in der entweder β -Oxo- α - oder γ -cyan-adipinsäure vorliegt. Die alkalische Verseifung spaltet III überwiegend in kleine Bruchstücke. Eine Hydrierung ließ sich bei Zimmertemperatur mit Palladium nicht erreichen.

F. KORTE, Hamburg: Die Konstitution des Gentiopikrins.

Für das Gentiopikrin wurde die Konstitutionsformel I gesichert²³⁾:



Die Verknüpfung mit der Glucose ist nachgewiesen durch die Isolierung der Oxalsäure bei der Ozonisation des Tetrahydrogentiopikrins, sowie durch die Enolreaktion seines Fermentspaltproduktes. Die Methyl-vinyl-Gruppierung ist nach der Hydrierung des Gentiopikrins gesichert durch den oxydativen Abbau und die Identifizierung als Iso-buttersäure. Ebenso zeigen sämtliche Hydrierungsprodukte im UR die charakteristischen Isopropyl-Banden. Das bei der Fermentspaltung entstehende dimere Gentiojenin bildet sich unter Aufhebung der Doppelbindung des Pyran-Ringes. Das daneben entstehende Eugentiogenin ist charakterisiert durch eine Verschiebung der Methyl-vinyl-Doppelbindung in Konjugation. Das Meso-gentiojenin stellt keine einheitliche Fraktion dar. Die drei zuletzt genannten zuckerfreien Produkte sind im Gegensatz zum Gentiopikrin optisch inaktiv. Nach Öffnen des Lacton-Ringes razemisiert sich die frei werdende cyclische Halbaetal-Gruppierung. In den Glykosiden und hydrierten Geninen ist der Lacton-Ring so stabil, daß keine Razemisierung möglich ist. Die cyclische Halbacetal-Gruppierung ist quantitativ erfaßbar durch Umsatz mit Triphenyl-tetrazoliumchlorid. Viele Reaktionen des Gentiopikrins entsprechen denen des Patulins.

[VB 548]

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 18. Februar 1954

ULRICH HOFMANN, Darmstadt: Über Thixotropie (gemeinsam mit R. Fahn, E. Scharrer und Armin Weiß).

Seit 30 Jahren ist die Bedeutung des thixotropen Verhaltens für viele Bereiche der chemischen Technik immer deutlicher in Erscheinung getreten, z. B. bei der Behandlung von Filterkuchen, bei der Bohrspülung und bei keramischen Gieß- und Drehmassen. Usher, Krugl, Werner Kuhn, der Vortr. u. a. nehmen an, daß das Erstarren thixotroper Gele vor allem auf der Bildung von Gerüsten aus den festen Teilchen beruht. Vortr. gelang es²⁴⁾, aus thixotrop erstarrten Gelen von Kaolin, Bentonit und Halloysit in Wasser und in Benzol die flüssigkeitsfreien Gerüste durch Sublimieren der Flüssigkeit im gefrorenen Zustand zu isolieren. Die trockenen Gerüste hatten die Raumerfüllung der Gele, beachtliche Festigkeit sowie Elastizität. Da diese Gerüste sich um so voluminöser bauen lassen, je anisometrischer die Gestalt der festen Teilchen ist, sollte das Volumen gleich schnell erstarrender thixotroper Gele eines Kaolins um so größer sein, je dünner die Plättchen sind, und je größer ihr Durchmesser ist. Dies konnte durch Versuche an einem gemahlenen Kaolin bestätigt werden, wobei durch trockenes Mahlen vorwiegend der Durchmesser der Plättchen, durch nasses Mahlen vorwiegend die Dicke der Plättchen verkleinert wurde.

Für die Festigkeit der thixotrop erstarrten Gele ist es notwendig, daß die Teilchen an den Berührungsstellen im Gerüst miteinander verkleben oder zusammenhaften. Einen Einblick in das Wesen dieser Haftkräfte bot die Untersuchung der Thixotropie in organischen Flüssigkeiten. In vielen organischen Flüssigkeiten ist das Volumen gleich schnell erstarrender Kaolingele größer als in Wasser und zugleich um so größer, je schlechter die Flüssigkeit die Kaolinit-Teilchen benetzt, weil die Flüssigkeit um so schwerer die Teilchen an den Haftstellen des Gerüstes voneinander trennen kann. Im gleichen Sinne sinkt das Thixotropie-Volumen in Alkoholen mit steigender Kettenlänge, weil die zunehmende Schutzkolloidwirkung der Alkohole das Verkleben der Teilchen an den Berührungsstellen erschwert.

Einen zweiten Weg bot der Vergleich mit der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits, bei welcher der Schichtabstand als ein Maß für die Festigkeit des Zusammenhaltes der Silicat-Schichten der Messung zugänglich ist. Es ergab sich, daß in Elektrolytlösungen das Volumen gleich schnell erstarrender Kaolingele durch Veränderung der austauschfähigen Kationen und der Konzentration von Elektrolytlösungen in der entgegengesetzten Richtung geändert wird wie der Schichtabstand bei der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits. Offenbar wird hier das Verkleben der Kaolinit-Plättchen im Gerüst durch ähnliche Ursachen bewirkt wie der Zusammenhalt der Silicat-Schichten des Montmorillonits.

H. [VB 553]

²³⁾ Diese Ztschr. 64, 624 [1952].

²⁴⁾ A. Weiß, R. Falk u. U. Hofmann, Naturwiss. 39, 351 [1952].