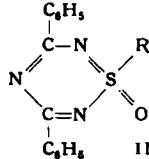


Die Verbindungen sind schwach basisch, sie lassen sich glatt zu farblosen, Sauerstoff-haltigen Derivaten der Konstitution II oxydieren, die gegen weitere Oxydation sehr resistent sind. Der hydrolytische Abbau von I führt zu Stickstoff-haltigen Produkten und den entsprechenden Sulfin-säuren $R-SO_2H$.

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



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

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.

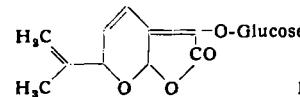
Einwirkung von Brom auf 1,2-Dialkoxyäthan-bis-pyridiniumhalogenide führt zu 1,2-Dialkoxyäthan-bis-pyridiniumperbromiden, die milde Bromierungsmittel darstellen.

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-Monamids 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 H_2 in den orangefarbenen Ester $C_8H_{10}O_3N_2$ (Fp 162 °C) über, der sich zur zugehörigen ockerfarbenen Säure $C_8H_8O_3N_2$ (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 $C_8H_8O_3N$ (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 Gerüsts 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].