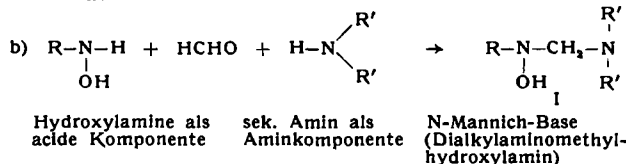


und Hydroxamsäuren glatt mit Formaldehyd und sekundären Aminen zu den erwarteten N-Mannich-Basen (I) umgesetzt werden können:



Als Beispiele seien genannt:

N-Piperidinomethyl-phenylhydroxylamin, Fp 100 °C
N-Morpholinomethyl-phenylhydroxylamin, Fp 106–107 °C

N-Piperidinomethyl-p-tolylhydroxylamin, Fp 96 °C
N-Morpholinomethyl-p-tolylhydroxylamin, Fp 98–99 °C
N-Dimethylaminomethyl-benzsulphydroxamsäure, Fp 122 °C
N-Piperidinomethyl-benzsulphydroxamsäure, Fp 127 °C
N-Morpholinomethyl-benzsulphydroxamsäure, Fp 152 °C
Piperazino-bis-(methyl-benzhydroxamsäure), Fp 156 °C

Während die N-Mannich-Basen der β -Arylhydroxylamine labile Substanzen darstellen, welche sich leicht unter Bildung von Isonitrilen und Glyoxal-bis-phenylnitronen zersetzen, zeichnen sich die genannten Dialkylaminomethyl-hydroxamsäuren durch Beständigkeit aus. Über Synthese, Eigenschaften und Reaktionsweise der N-Mannich-Basen von Hydroxylamin-Verbindungen werden wir demnächst ausführlich berichten.

Eingeg. am 15. Januar 1955 [Z 148]

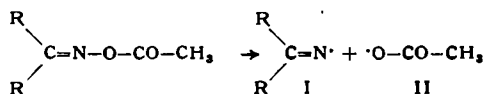
Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Hannover

18. November 1954

W. THEILACKER, Hannover: Radikalzerfall bei Oximen und ihren Derivaten.

Außer der Beckmannschen Umlagerung, die von einer ionogenen Spaltung (Heterolyse) eingeleitet wird, ist bei Oximen auch ein Zerfall in Radikale (Homolyse) möglich. Während die erstere besonders bei Derivaten starker Säuren eintritt bzw. über diese verläuft, tritt der Radikalzerfall bei Derivaten schwacher Säuren und den Oximen selbst in den Vordergrund. Die durch Erhitzen hervorgerufene homolytische Spaltung führt bei Ketoxim-acetaten zu einem Diaryl-, Alkylaryl- bzw. Dialkyl-methylen-stickstoff-Radikal (I) und einem Acetoxyl-Radikal (II), die sich durch



Polymerisation von Acrylnitril und durch Abfangreaktionen nachweisen lassen. I und II wandeln sich sekundär um, wobei eine beträchtliche Verharzung eintritt und offenbar aus I intermediär durch tautomere Umwandlung Kohlenstoff-Radikale entstehen können. Durch Kupfer-Pulver lassen sich die Acetoxyl-Radikale abfangen; außerdem wird die Homolyse durch Kupfer spezifisch katalysiert, so daß sie schon bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Auf diese Weise wird die Harzbildung zurückgedrängt und die sekundäre Umwandlung von I verläuft einfacher. Während die durch eine Heterolyse eingeleitete Beckmannsche Umlagerung bei Ketoximen stets zu einer Änderung des Keton-Gerüsts führt, bleibt diese bei der homolytischen Spaltung in der Regel erhalten, so daß sich die beiden Reaktionstypen scharf unterscheiden lassen.

A. SCHÖBERL, Hannover: Über Kondensationsreaktionen an Mercapto-carbonsäuren.

Es wurde zusammenfassend über die Versuche (gemeinsam mit G. Wiehler) zur Dehydratisierung von Thioglykolsäure berichtet, die zu den Kondensationsprodukten Poly-thioglykolsäure-ester und zu dem interessanten Dithio-glykolid führt¹⁾. Es bestehen Beziehungen zu der oft untersuchten Wasserabspaltung aus Oxy-carbonsäuren. Die Wasserabspaltung aus Thioglykolsäure bei höherer Temperatur führt primär nur zu linearen Poly-thioglykolsäure-estern, die durch Behandlung mit organischen Lösungsmittelkombinationen in Produkte mit verschiedenem Molekulargewicht aufgeteilt werden können. Bei ihrer Darstellung muß das Wasser aus dem Gleichgewicht rasch entfernt werden. Die üblichen Katalysatoren sind hier unbrauchbar, bzw. führen zur Zersetzung. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich die Dehydratisierung katalysieren durch HCl, HBr und besonders gut durch das BF₃-Ätherat. Sie führt in diesem Fall aber zu einer Mercaptol-Bildung, da das primär entstehende Dithio-glykolid sich mit überschüssiger Thioglykolsäure kondensiert. BF₃-Ätherat ist also ein wirksamer Katalysator für die Kondensation zwischen Ketonen und Mercaptanen²⁾. HCl und BF₃-Ätherat katalysieren auch die Alkohol-Abspaltung aus Thioglykolsäure-estern.

Bei der azeotropen Destillation von Mandelsäure und Benzilsäure in Toluol entstehen glatt die entsprechenden Lactide. Diese direkte Cyclisierung ist bei Thioglykolsäure nicht möglich. Glykolid bildet nur in Gegenwart von wenig Wasser oder Glykol-

säure Poly-glykolsäure-ester unter Ringsprengung und Absättigung der Endgruppen, ebenso wie Dithio-glykolid durch Behandlung mit wenig Wasser oder Thioglykolsäure bei höherer Temperatur in höhermolekulare Poly-thioglykolsäure-ester übergeführt werden kann. Bei der Depolymerisation von Poly-thioglykolsäure-ester zu Dithio-glykolid wurde im ZnO ein ausgezeichneter Katalysator gefunden.

A. DORNOW, Hannover: Über einige neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Lithium-aluminium-hydrid-Reduktionen.

Vortrag. besprach die Umsetzungen von Komplexverbindungen aus LiAlH₄ und Molekeln mit polarisierter C-C-Doppelbindung, über die er bereits in Berlin auf der Nordwestdeutschen Chemie-Dozententagung³⁾ berichtet hatte.

Seine Untersuchungen über die Reduktion von substituierten Malon- und Cyaneessigestern zeigten, daß Benzalmalonester mit LiAlH₄ nicht das erwartete Diol, sondern hauptsächlich Benzyl-malonester neben 2-Benzyl-propanol-(1), 2-Benzyl-propanal und einen ungesättigten Alkohol liefert. Es wird also zum Teil eine der Ester-Gruppen bis zur Methyl-Gruppe reduziert. Ähnliches wurde bei der Reduktion von Benzoyl-cyaneessigester und Benzal-cyaneessigester beobachtet. Beide lieferten, im ersten Falle sogar als Hauptprodukt, das Sauerstoff-freie Amin. Sowohl die aliphatisch gebundene Ester- als auch die Keto-Gruppe werden hier also zur Methyl- bzw. Methylen-Gruppe reduziert.

Die Reduktion von β -Nitro-alkoholen zu Amino-alkoholen ist von einer Spaltung begleitet, deren Ausmaß von der Konstitution des Nitro-alkohols abhängt. Das durch LiAlH₄ sich bildende Anion des Nitroalkohols zerfällt teilweise und es werden als Endprodukte Alkohol und Amin erhalten, die dem Aldehyd und der Nitro-komponente entsprechen, welche zum Aufbau des Nitroalkohols dienten. Durch Verätherung der Oxy-Gruppe wird die Spaltung verhindert.

Die partielle Reduktion von Benzoyl-cyanid bei tiefer Temperatur liefert nach der Hydrolyse Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Es wird dabei also nur die Carbonyl-Gruppe reduziert unter Bildung eines Cyanhydrins. Bei etwas höherer Temperatur, aber immer noch unter 0°, wird dagegen ein Teil des Ausgangsproduktes vollständig reduziert, während das nichtangegriffene Benzoylcyanid acylierend wirkt, es entsteht das N-Benzoylderivat des 1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1). Diese Feststellung führte zu einer Methode der Acylierung^{2a)} von Amino-Gruppen mit α -Ketonitrilen.

Gg. R. SCHULTZE, Hannover: Einige Hochdruckeigenschaften von Modellsubstanzen und Kohlenwasserstoffen.

An Hand der Enskog'schen Theorie der Viscosität und der Arbeiten von Van Wijk und Seeder wurde die wissenschaftliche Bedeutung von Viscositätsmessungen an hoch-komprimierten Gasen und Flüssigkeiten gezeigt.

Viscositätsmessungen an komprimiertem Methan stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie von Enskog. Die Viscositäts-Isothermen schneiden sich bei etwa 200 atm. Unterhalb dieses Druckes steigt die Viscosität mit wachsender Temperatur wie bei einem nichtkomprimierten Gas, während die Viscosität oberhalb dieses Druckes mit wachsender Temperatur wie bei einer Flüssigkeit fällt.

Das Viscositäts-Druckverhalten von komprimierten Flüssigkeiten wird aufgrund der Messungen von E. Kuss an Silicon-Ölen und o-Kieselsäure-estern diskutiert. Es hängt bei komprimierten Flüssigkeiten stark von der Molekelstruktur ab. Die Untersuchungen

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 273 [1954].

²⁾ Vgl. a. L. F. Fieser, diese Ztschr. 66, 622 [1954].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 299 [1954]. ^{2a)} Ebenda 66, 605 [1954].

19. Juli 1954

HANS CHRISTOPH WOLF, München: *Spektroskopische Untersuchungen am Naphthalin und an seinen Methyl-Derivaten.*

Die zahlreichen Versuche, für die Polyacene ein theoretisch begründetes Termschema aufzustellen, haben bis heute noch zu keinem sicheren Ergebnis geführt. Lediglich das UV-Absorptions- und Emissionsspektrum des Benzols kann man als weitgehend geklärt bezeichnen¹⁾. Dem Naphthalin kommt besonderes Interesse zu, weil sein Spektrum den Weg zum Verständnis der Spektren der höheren Aromaten ebnet.

Einen wesentlich neuen Gedanken bringt das Modell von Platt²⁾ mit der Klassifizierung der Quantenzustände der π -Elektronen als Zustände eines freien Rotators. Das Modell erlaubt keine streng prüfbar Aussagen über die Energien; es macht jedoch Aussagen über die Lage der Übergangsmomente der Molekel (Polarisation) und über Symmetrie-Verbote. Diese Aussagen stimmen jedoch nur zum Teil mit dem Experiment überein: Die Messungen der Polarisation (Übergang I um 3200 Å kurze Achse, Übergang II um 2900 Å lange Achse, Übergang III um 2300 Å kurze Achse) widersprechen dem Modell; ferner läßt sich zeigen, daß für Übergang I ein Symmetrieverbot gilt, Übergang II dagegen erlaubt ist, während Platt beide Übergänge als (schwach) erlaubt ansieht.

Eine weitere Prüfung scheint aus dem Einfluß „schwacher“ Substituenten auf Höhe und Lage der Übergänge möglich, wenn man nach Sklar und Förster³⁾ ihn als Auswirkung einer Polarisation des Elektronensystems versteht. Die quadrierte Vektorsumme der von verschiedenen Substituenten induzierten „spektroskopischen Momente“ ergibt die Änderung der Absorptionsintensität gegenüber dem Grundkörper und eine Verschiebung der Frequenzen der 0,0-Übergänge.

Da sich diese Verschiebung experimentell genauer bestimmen läßt als die Änderung der Intensität, wurden die Verschiebungen im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der beiden Monomethyl-naphthaline, fast aller Dimethyl-naphthaline und einiger Tri- und Tetramethyl-naphthaline (letztere aus der Literatur) gegenüber dem Spektrum des Naphthalins daraufhin untersucht, wie weit sie für die Stellung der Substituenten charakteristisch sind. Im Übergang III hängt die Verschiebung nach längeren Wellen nur von der Anzahl der Substituenten, nicht von ihrer Stellung ab. In den Übergängen I und II dagegen machen sich die individuellen Einflüsse der verschiedenen Positionen stark geltend. Einzelne Derivate, so 1- und 2-Methylnaphthalin oder 1,5- und 2,6-Dimethylnaphthalin, unterscheiden sich im Übergang II sogar nicht nur im Betrag, sondern auch in der Richtung der Verschiebung.

Man kommt zu einem befriedigenden Verständnis des Substituenteneinflusses, wenn man annimmt, daß ein Teil der Verschiebung der Übergänge I und II allein durch die Anzahl der Substituenten gegeben wird, der zweite Teil durch das spektroskopische Moment. Dies muß — wo ein solches vorhanden ist — zum Übergangsmoment der unsubstituierten Molekel vektoriell addiert werden und kann dieses schwächen (Blauverschiebung) oder verstärken (Rotverschiebung). Wo ein solches aus Symmetriegründen nicht vorhanden ist, wie im ersten Übergang von Benzol und Naphthalin, erfolgt die Verschiebung einsinnig.

Die Theorie der spektroskopischen Momente gibt auch eine Antwort auf die Frage, wie weit sich isomere Derivate aus der Lage der 0,0-Übergänge in ihren Spektren voneinander unterscheiden lassen: Man kann sie in Klassen mit gleichem spektroskopischen Moment einteilen — bei den Di-Derivaten des Naphthalins z. B. in vier — die sich im Absorptions- und im Fluoreszenzspektrum schon bei mäßiger Auflösung unterscheiden lassen. Die Unterscheidung der zu derselben Klasse gehörenden Derivate ist dagegen nicht möglich. Dieses Verhalten wird sich auch bei anderen Substituenten und bei anderen Grundkörpern nachweisen lassen.

Der Substituenten-Einfluß zeigt klar, daß Übergang I verboten, Übergang II erlaubt ist; im übrigen gibt er aber keinen Widerspruch zum Platt'schen Modell. Insgesamt erlaubt das experimentelle Material noch keinen Entscheid für oder gegen das Modell.

[VB 630]

an den Kieselsäureestern bekannter Molekelstruktur zeigen eine systematische Erhöhung des Viskositäts-Druckkoeffizienten mit der Länge der eingebauten Kohlenwasserstoff-Ketten. Bei Einbau von Ring-Gruppen (Tetra-kresyl-o-silicat) wird die Viskositäts-Druckabhängigkeit bedeutend stärker, die Isothermen (Log. der Viskosität gegen den Druck in atm aufgetragen) sind schon in dem Bereich zwischen 0 und 2000 atm konkav gegen die p-Achse gekrümmt, während alle übrigen Substanzen den normalen Verlauf (konvex gegen die p-Achse) aufweisen. Die linearen Silicon-Öle verschiedener Kettenlänge zeigen, daß der Absolutwert der Viskosität stark mit wachsender Kettenlänge steigt, während der Viskositäts-Druckkoeffizient bei den großen Kettenlängen praktisch schon unabhängig von der Kettenlänge ist. Durch Wahl der Kettenlänge ist es möglich, Öle verschiedener Viskosität, aber gleichen Viskositäts-Druckverhaltens herzustellen und so das Öl jeweils genau dem Verwendungszweck anzupassen.

F. PATAT, Hannover: *Probleme der Redoxkatalyse.*

Ausgehend vom Sauerstoff-Einfluß auf Polymerisationsreaktionen⁴⁾ wird die Auffindung und Entwicklung der Redoxkatalyse geschildert und an verschiedenen Systemen im einzelnen erläutert.

S. PETER, Hannover: *Über die Strukturviskosität des kristallin-flüssigen p,p'-Azoxy-anisols.*

Gemeinsam mit H. Peters wurde das Fließverhalten des p,p'-Azoxy-anisols zwischen 119 und 154 °C und bei Schergeschwindigkeiten von 60 bis 18000 sec⁻¹ studiert. Im kristallin-flüssigen Zustand (118–135,4 °C) zeigt die Substanz bei kleinen Schergeschwindigkeiten veränderliche Viskosität, während bei Schergeschwindigkeiten über 10000 sec⁻¹ sowie im isotrop-flüssigen Zustand Newtonsches Fließverhalten beobachtet wurde. Die Aktivierungsenergie für den Fließprozeß ergibt sich aus den Meßergebnissen für die kristallin-flüssige Phase zu 2,9 kcal/Mol, für die isotrop-flüssige Phase zu 5,6 kcal/Mol.

Durch Messung der Lichtdurchlässigkeit der kristallin-flüssigen Phase wurde die Geschwindigkeit der durch Scherung bewirkten Orientierung sowie diejenige des Abbaus eines durch Scherung verursachten Ordnungszustandes bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Beide Vorgänge verlaufen nach dem Schema einer Reaktion erster Ordnung. Für den ersten wurde die Geschwindigkeitskonstante bei 119 °C und einer Schergeschwindigkeit von 1750 sec⁻¹ zu 0,8 sec⁻¹ bestimmt, während für den Abbau bei 119°, 125° und 131 °C Geschwindigkeitskonstanten von 0,110 ± 0,004 sec⁻¹; 0,115 ± 0,007 sec⁻¹ und 0,123 ± 0,005 sec⁻¹ gemessen wurden.

Aus der Annahme eines kinetischen Gleichgewichtes beim stationären Fließen läßt sich eine Beziehung zwischen den einzelnen Umordnungsreaktionen und der Viskosität gewinnen, die mit den gemessenen Werten für die Geschwindigkeitskonstanten den Verlauf der Viskosität des kristallin-flüssigen p,p'-Azoxy-anisols in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit quantitativ wiedergibt.

K. DIALER, Hannover: *Zur Frage der Cerwasserstoff-Verbindungen.*

Es wird über die erstmalige Darstellung eines Hydrids der Seltenen Erden von definierter stöchiometrischer Zusammensetzung berichtet. Am System Cer-Wasserstoff wurde ein Sättigungsverhältnis Ce:H von 1:3,000 ± 0,002 gefunden, das unabhängig von Reaktionstemperatur und Wasserstoff-Druck war.

Voraussetzung für die Bildung der stöchiometrischen Verbindung ist der peinliche Ausschluß von Sauerstoff und Wasserdampf. Zur Reaktion mit dem Wasserstoff ist nur das bei Raumtemperatur metastabile γ -Cer befähigt, das stabile β -Cer reagiert in beobachtbaren Zeiten nicht. Die Aufnahme der drei Wasserstoff-Atome verläuft nicht mit einheitlicher Wärmetönung, wie Messungen des Dissoziationsdrucks — in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoff-Gehalt — sowie kalorimetrische Bestimmungen der Lösungswärmen ergaben. Vielmehr werden die beiden ersten Wasserstoff-Atome mit einer Wärmetönung von fast 50 kcal eingebaut, während das dritte Wasserstoff-Atom mit einer etwa 10mal kleineren Wärmetönung reagiert. Aus thermodynamischen Gründen muß die Existenz einer Zwischenverbindung CeH₂ gefordert werden, die mit der Verbindung CeH₃ im festen Zustand eine Lösung eingeht. Ob auch eine Verbindung CeH existiert, ist noch nicht entschieden.

HELMUT BODE, Hannover: *Eigenschaften und analytische Anwendungen von Dithiocarbaminaten⁵⁾.*

[VB 634]

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 177 [1953].

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 756 [1954].

¹⁾ Siehe z. B. D. P. Craig, Discuss. Faraday Soc. 9, 15 [1950].

²⁾ J. R. Platt, J. chem. Physics 17, 484 [1949].

³⁾ Th. Förster, Z. Naturforsch. 2a, 149 [1947], J. R. Platt, J. chem. Physics 19, 263 [1951].