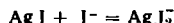


untersucht. Als Lösungsmittel wurde benutzt Wasser, sowie Gemische von Wasser mit Methanol, Äthanol, Isopropanol, Glycerin und Aceton der verschiedensten Konzentrationen. Die dielektrischen Konstanten dieser Mischungen wurden jeweils ermittelt. Resultate: Die Löslichkeit der Komplexe der Silberhalogenide und des Silberrhodanids in Halogenid- bzw. Rhodanid-Lösungen steigt, bezogen auf das Wasser, mit steigender Konzentration des organischen Lösungsmittels in der Lösung. Die Zunahme der Komplexlöslichkeit in den Gemischen des Wassers mit Methanol, Äthanol, Isopropanol und Glycerin ist fast die gleiche, solange nur die Dielektrizitätskonstante die gleiche ist. Lediglich die Wasser-Aceton-Gemische machen hiervon eine Ausnahme. Bei diesen steigt die Löslichkeit der Komplexe bedeutend stärker an. Die erheblichen Löslichkeitsunterschiede bei derselben dielektrischen Konstante zwischen den beiden Gruppen Wasser-Alkohol und Wasser-Aceton sind qualitativ durch die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelmolekel und Ionen-Dipol deutbar. Bei der Untersuchung der Komplexe, die sich in Lösung befinden, zeigte sich, daß die Existenz von einkernigen Komplexionen vom Typus AgX_{n-1}^{n-1} mit $n = 1, 2, 3$ und 4 am wahrscheinlichsten ist. Die Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante verursachte eine Zunahme der Stabilitätskonstante.

G. DALLINGA und I. R. E. L. MACKOR, Amsterdam: *The structure of the complex ions AgCl_2^- and AgI_2^- .*

Die Löslichkeit von Silberjodid in verdünnten Lösungen von Alkalijodiden steigt stark an, wenn man Aceton an Stelle von Wasser oder Methanol als Lösungsmittel benützt. Dies ist zum Teil dadurch erklärlich, daß die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



bei 25 °C von etwa 10^{-3} für Wasser auf 42 für reines Aceton ansteigt. In konzentrierten Alkalijodid-Lösungen ist jedoch die Löslichkeit von Silberjodid bedeutend größer als durch die oben

angegebene Gleichung erklärbar ist. Tatsächlich erreicht das Verhältnis von Silberjodid zu Kaliumjodid den Wert 3 . Komplexe mit dem Verhältnis 2 und 3 konnten isoliert werden. In Lösung konnte ein komplexes Ion $\text{Ag}_4\text{J}_6^{2-}$ nachgewiesen werden. Röntgenanalytisch konnte die Struktur der Komplexe AgJ_2^- und $\text{Ag}_4\text{J}_6^{2-}$ in konzentrierten acetonischen Lösungen von KAgJ_2 und $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{J}_6$ bestimmt werden. Der Valenzwinkel im AgJ_2^- beträgt 111° . Die Struktur des $\text{Ag}_4\text{J}_6^{2-}$ kann in erster Näherung mit kubisch flächenzentriertem Silberjodid verglichen werden. Die Silber-Atome besetzen 4 der 8 Ecken des Würfels mit tetraedrischer Symmetrie. Die 6 Jodatome sitzen außerhalb der 6 Würfelflächen senkrecht über dem Mittelpunkt einer jeden Fläche im Abstand von jeweils $1,8 \text{ \AA}$. In beiden Fällen stimmt der gefundene Silber-Jod-Abstand mit den Abständen überein, die in den kristallinen Verbindungen gefunden werden konnten.

G. LUNDGREN, Stockholm: *The structure of oxyde- and hydroxydesalts of some tetrapositive ions.*

Röntgenologisch wurden die Kristallstrukturen einiger Oxy- und Hydroxysulfate oder -chromate vierwertiger Metallionen untersucht. Die Kristalle enthielten mehrkernige Komplexe sowohl endlicher als auch unendlicher Natur. Folgende Typen unendlicher Komplexe wurden beobachtet:

- 1.) $[\text{Me}(\text{OH})_2]_n$ -Ketten: $\text{Th}(\text{OH})_4\text{CrO}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot \text{U}(\text{OH})_4\text{SO}_4$
- 2.) $[\text{MeO}^+]_n$ -Ketten: (Typ I) $\text{TiOSO}_4\text{H}_2\text{O}$
- 3.) $[\text{MeO}^+]_n$ -Ketten: (Typ II) $\text{CeOSO}_4\text{H}_2\text{O}$
- 4.) Zweidimensionale, netzartige Komplexe in Zirkonchromaten.

Endliche Komplexe der Formel $[\text{Me}_n\text{O}_4(\text{OH})_n]^{n-12}$ wurden gefunden in den Kristallen von $\text{U}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2$ und in $\text{Ce}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2$. Indessen scheinen die Metallionen im $\text{VOSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ nicht durch Oxyd oder Hydroxyd verbunden zu sein, sondern formen vielmehr einkernige VO_4 -Oktaeder. [VB 689]

Chemiker-Tagung Lyon - Tübingen

28.—30. April 1955 in Tübingen

M. PRETTE und CH. EYRAUD, Lyon: *Untersuchung von Dissoziationsreaktionen mineralischer Festkörper* (vorgetr. von Ch. Eyraud).

Die kinetische Untersuchung der Entwässerung eines festen Stoffes, welche durch Thermogravimetrie in einer Atmosphäre unter bekannten Bedingungen verwirklicht wird, gestattet nur in besonders einfachen Fällen einen Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus. Wenn die Abspaltung von Wasserdampf gleichzeitig mehreren Wegen folgen und sich in aufeinanderfolgenden Stufen vollziehen kann, vervollständigt die thermische Differentialanalyse wirksam die Thermogravimetrie.

Diese beiden Methoden wurden ausgearbeitet und in einer einzigen Apparatur kombiniert. Dadurch ist es möglich geworden, die Kurve zu zeichnen, welche die für die Abspaltung von 1 g Wasser erforderliche Energie als Funktion des bei der Zersetzung hinterbleibenden Rückstandes wiedergibt.

Es ist klar, daß in einer solchen Darstellung eine Folge von unterschiedlichen Reaktionen durch aufeinanderfolgende Absätze der Energiekurve wiedergegeben werden wird.

— Diese Methode, auf den Fall der thermischen Zersetzung des Hydrargillits zwischen 200 und 510°C angewandt, läßt 5 aufeinanderfolgende unterschiedliche Reaktionen erkennen. Von diesen sind 2 besonders interessant, weil andere Verfahren sie nicht hatten vorhersehen lassen. Die erste Abspaltung von Wasser, die meist mit einer anormalen endothermen Energie von 3500 cal/g vor sich geht, gibt in der Tat ein sehr instabiles Hydrat, das durch Verlust von Wasser in einer exothermen Reaktion zum Boehmit führt.

W. RÜDORFF, Tübingen: *Umsetzungen des Vanadin(III)-oxyds und des Vanadin(IV)-oxyds mit einigen Metalloxyden.*

Mit Li_2O setzt sich V_2O_5 leicht um zu dem schwarzen Lithiumvanadat(III), LiVO_3 . Die entspr. Natrium-Verbindung, NaVO_3 , wird durch Erhitzen von VO_2 mit NaN_3 nach: $2 \text{NaN}_3 + 2 \text{VO}_2 = 2 \text{NaVO}_3 + 3 \text{N}_2$ erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren im hexagonalen NaHF_2 -Typus¹⁾. Außer den bekannten²⁾ Erdalkalivanadaten(III), CaV_2O_6 und SrV_2O_6 , konnten im System $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ dargestellt werden: BaV_2O_6 und $\text{BaV}_{12}\text{O}_{18}$, von denen letzteres dem Ferrit $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ entspricht.

Die Umsetzung von V_2O_5 mit MgO , CoO , MnO ergibt Vanadin(III)-spinelle, MeV_2O_6 , mit normaler Spinell-Struktur.

Mit den Oxyden dreiwertiger Metalle bildet V_2O_5 entweder Mischkristalle wie mit Al_2O_3 und Cr_2O_3 , oder wenn die Ionen-

radien der Kationen sich in ihrer Größe sehr unterscheiden, Doppeloxymide mit Perowskit-Struktur z. B. LaVO_3 , YVO_3 , CeVO_3 .

Bei Umsetzungen von VO_2 mit Metalloxyden tritt leicht eine Disproportionierung des V^{4+} ein. So reagiert VO_2 mit Li_2O zu einem Gemisch von LiVO_3 und $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Auch die Vanadin(IV)-spinelle mit MgO , CoO und MnO sind nicht rein erhältlich. Die Untersuchung der Reaktion zwischen CoO und VO_2 ergibt, daß neben $\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2$ ein Spinell entsteht, der wahrscheinlich eine Mischphase aus dem bei der Disproportionierung entstandenen Vanadin(III)-spinell, CoV_2O_6 , und noch nicht zerfallenen Vanadin(IV)-spinell, Co_2VO_4 darstellt.

An reinem VO_2 und an VO_2-TiO_2 -Mischkristallen konnten Beziehungen zwischen Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit festgestellt werden. Beim Néel-Punkt des VO_2 (70°) nimmt nicht nur der Paramagnetismus, sondern auch die Leitfähigkeit stark zu. Mischkristalle mit 25 und sogar noch mit $50 \text{ Mol } \% \text{ TiO}_2$ haben eine höhere Suszeptibilität und Leitfähigkeit als das reine VO_2 , vermutlich, weil durch den Einbau von Ti^{4+} -Ionen die starken Wechselwirkungen zwischen den V-Ionen, die die Ursache für den Antiferromagnetismus sind, aufgehoben werden.

J. C. MERLIN, Lyon: *Thermische Zersetzung von Natriumhypophosphit.*

Es wurde die Pyrolyse von Natriumhypophosphit unter 5 mm N_2 mit der elektronisch gesteuerten Thermowaage nach Ch. und J. Eyraud untersucht. Die Kurve zeigt drei Gewichtsverluste: Den ersten zwischen 270 und 310°C , getrennt durch einen leicht geeigneten Absatz von den zwei letzten (zwischen 370 und 450°), welche durch eine Biegung verbunden sind.

Quantitative Untersuchung der bei 310°C gebildeten Produkte und des bei 450°C hinterbleibenden Rückstandes ergibt folgenden Mechanismus:

$270-310^\circ\text{C}$ Umwandlung des Hypophosphits:



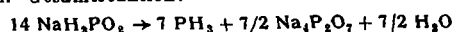
Zwischen 370 und 450°C , Umwandlung des gebildeten Phosphits:



Andererseits wurde durch Analysen und Röntgendiagramme in festem Zustand die Reaktion:



bewiesen. Gesamtreaktion:



R. A. PARIS und P. BONNY, Lyon: Isolierung der Bestandteile des Steinkohlenteerpechs (vorgetr. von R. A. Paris).

Vortr. untersuchten einen Industrieteer vom Typ „Gaz de France“. Da die klassischen Analysemethoden unbrauchbar sind, wurde eine vorläufige Fraktionierung des Ausgangspechs versucht, die es gestattet, eine Mischung zu isolieren, die nur etwa 50 Bestandteile enthält und etwa 10 % des behandelten Pechs darstellt. Diese Fraktionierung beruht auf einer Extraktion mit Äther und nachfolgender teilweiser Fällung durch Alkohol. Chromatographien, abwechselnd an Aluminiumoxyd und Silicagel unter Variation der Elutionsmittel und Schutz vor Licht in Stickstoff-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur, ergaben etwa 50 kristallisierte und reine Verbindungen.

Außer bekannten cyclischen Kohlenwasserstoffen wurden neu identifiziert: das Xanthen, Fluoren, 9 Oxy-4-methylfluoren, Indol, 1-Phenylbenzanthren, p-Methoxybenzophenon, 5-Diphenyl-pyrron, o- und p-Oxybenzoesäure, Pyrogallol, und 1,2,4- neben 1,4,5-Trioxynaphthalin.

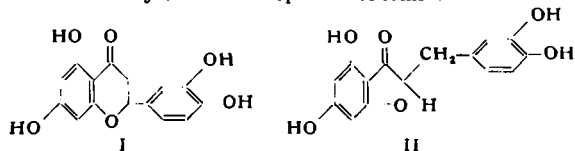
A. KNAPPWOST, Tübingen: Anomaler Diamagnetismus und Teilchengröße am Beispiel des Graphits.

Der anomale Diamagnetismus ist eine typische Kristalleigenschaft und verschwindet daher am Schmelzpunkt völlig. Die hohe Suszeptibilität wurde, da diese proportional dem Quadrat des Elektronenbahnradius ist, durch ausgedehnte, mehrere Atomrumpfe umschlingende Elektronenbahnen erklärt. Eine andere Erklärung liefert die Brillouin-Zonentheorie. Nach ihr treten unter bestimmten Bedingungen in manchen Kristallgittern Elektronenzustände auf, die, wenn man die Elektronen als Massenzentren auffaßt und die Newtonschen Bewegungsgleichungen beibehält, durch eine sehr kleine scheinbare Masse charakterisiert sind. Man kann zeigen, daß dann ein hoher Diamagnetismuswert, nämlich der anomale Diamagnetismus auftreten muß. Eine experimentelle Prüfung der Theorien ermöglicht die Untersuchung der Abhängigkeit des anomalen Diamagnetismus von der Teilchengröße des Graphits. Graphite verschiedener Teilchengröße wurden durch Sammelkristallisation von Petrolkoks im Tammann-Ofen synthetisiert, die Kristallitgröße aus der Breite der Röntgenlinien bestimmt und die magnetische Suszeptibilität nach der Zylindermethode vormessen. Es ergibt sich eine eindeutige monoton verlaufende Funktion, die rückwärts magnetisch die Teilchengröße der Graphite und damit die Verfolgung der Kinetik des Kristallitwachstums sehr bequem zu messen gestattet.

Aus der Krümmung der erhaltenen Kurve ergibt sich: Der anomale Diamagnetismus ist nicht etwa wie der Ferromagnetismus ein kooperatives Phänomen. Der anomale Diamagnetismus kann nur ausschließlich quantenmechanisch erklärt werden.

C. MENTZER und J. JOUANNEAU, Lyon: Anwendung eines neuen Verfahrens der Differentialkolorimetrie auf Oxy-Derivate von Heterocyclen (vorgetr. von C. Mentzer).

1938 hat einer der Vortr. ein elektrophotometrisches Verfahren entwickelt, mit dem Natur und Konzentration von Sulfhydryl-Derivaten in biologischem Milieu bestimmbar sind. Wenn man klassische Reaktion mit Nitroprussidnatrium statt in ammoniakalischer Lösung in einer gesättigten Salzlösung ausführt, kann man zwei Substanzen nebeneinander unterscheiden und innerhalb gewisser Grenzen quantitativ bestimmen, vorausgesetzt, daß sich für jeden Einzelfall passende Mineralsalze finden lassen. Ferner muß man die Eichkurven (optische Dichte als Funktion der Konzentration) für die reinen Substanzen aufnehmen, und zwar in gesättigten Lösungen von mindestens zwei Elektrolyten. Diese Methode ergab z. B., daß die roten Blutkörperchen und die Mehrzahl der Gewebe der höheren Tiere hauptsächlich Glutathion enthalten und daß Cystein nur in Spuren vorkommt.

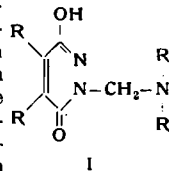


Das Verfahren läßt sich auch auf Oxy-Derivate von Heterocyclen anwenden: So sind das Taxifolin (I) und das 4,6,3',4'-Tetraoxy-benzyleumaranon-1,3 (II), das aus (I) durch Behandlung mit Alkali hervorgeht, sehr schwierig zu unterscheiden. Die unterschiedliche Einzelbestimmung gelang aber, indem man spektrophotometrische Messungen in verschiedenen Salzlösungen (KCl, MgSO₄ usw.) vornahm. Diese Elektrolyte vergrößern nicht nur die Empfindlichkeit der Messungen, sondern modifizieren auch die optische Dichte und das Maximum der Absorption in einem Sinne, der von der Natur des angewendeten Mineralsalzes abhängt und der für ein und dasselbe Salz von einer Substanz zur anderen variieren kann.

Es ist wahrscheinlich, daß wir es hier mit einer Untersuchungsmethode zu tun haben, die sehr allgemein auf eine Zahl von Substanzen anwendbar ist, die ein Absorptionsmaximum in wäßriger Lösung besitzen.

H. HELLMANN, Tübingen: Mannich-Reaktionen mit Pyridazonen.

Cyclische Säurehydrazide wie Malein-, Phthal- und Citraconhydrazid können durch Mannich-Kondensationen in N-Dialkylaminomethyl-Derivate übergeführt werden¹⁾. Aus den Mannich-Reaktionen der Hydrazide gehen nur Mono-(dialkylaminomethyl)-Derivate hervor. Dies ist verständlich unter der Annahme, daß die cyclischen Dicarbonsäurehydrazide als 3-Oxy-pyridazone-(6) vorliegen, d. h., daß nur eine Carbonamid-Gruppe der Dicarbonsäurehydrazid-Struktur lactimisiert ist, und daß die Mannich-Reaktion an der nichtlactimisierten unter Bildung von N-Mannich-Basen angreift. Diese Mannich-Basen sind demnach als 1-Dialkylaminomethyl-3-oxy-pyridazone-(6) (I) anzusprechen. Entsprechend gehen andere Pyridazone-(6), welche keine Hydroxyl-Gruppe in 3-Stellung tragen und somit keine cyclischen Hydrazide von Dicarbonsäuren darstellen, die Mannich-Reaktion in gleicher Weise unter Bildung von Mono-(dialkylaminomethyl)-Derivaten ein. Solche N-Mannich-Basen wurden von Pyridazon-6 selbst sowie von 3-Methylpyridazon, 5-Cyanpyridazon und 3,4-Dimethyl-5-cyanpyridazon kristallisiert mit guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion bleibt aus, sobald das H-Atom in 1-Stellung substituiert ist.

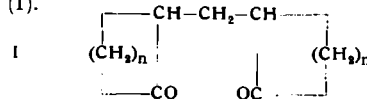


J. COLONGE, Lyon: Synthese von polycyclischen Ketonen und Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der Michael-Reaktion.

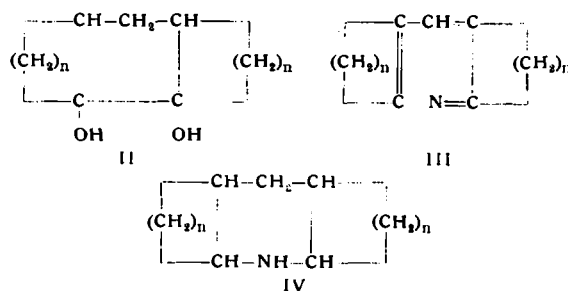
Die Kondensation zwischen α,β -ungesättigten und gesättigten Ketonen unter dem katalysierenden Einfluß von Alkali führt teils zu einem δ -Diketon, teils zu einem cyclischen ungesättigten Keton.

Damit die Reaktion im ersten Stadium halt macht, muß die Struktur des δ -Diketons eine gewisse Starrheit besitzen, die die spätere Cyclodehydratation ganz verhindert. Meist besteht die Möglichkeit einer inneren Dehydratation des δ -Diketons und man erhält direkt das ungesättigte Keton.

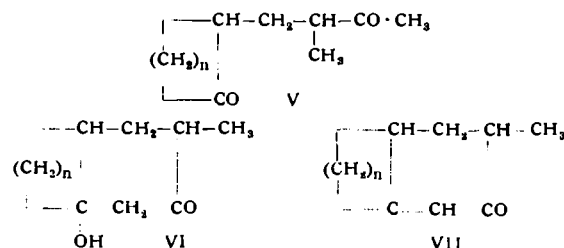
Eigene Versuche ergaben: 1.) Die Kondensation der Cyclanone mit Formaldehyd (es gibt dabei die intermediäre Bildung von o-Methylolcycanol oder o-Methylenecycanol) führt einzig zu δ -Diketonen (I).



Die δ -Diketone werden katalytisch zu tertiären α -Glykolen (II) hydriert; ihre Oxime und Semicarbazone werden in saurer Lösung hydrolysiert unter Bildung von Pyridin-Derivaten (III), und durch die Reaktion von Leuckart (Einwirkung von Formamid auf die δ -Diketone) gelangt man zu Piperidin-Derivaten (IV):



2.) Die Kondensation eines α,β -ungesättigten Ketons (z. B. 2-Methylbuten-1-on-3) mit einem Cyclanon kann u. U. nebeneinander zu drei Verbindungen führen, dem Diketon (V), dem β -Cycloketol (VI) und dem Keton VII:



¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 110 [1955].

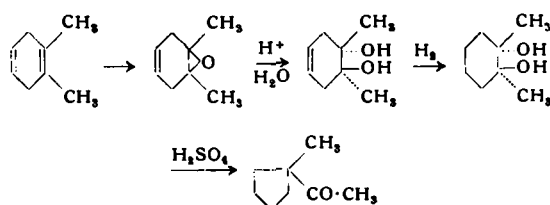
Die β -Cycloketole (VI) sind in bestimmten Fällen in zwei *Baeyerschen* Formen (cis-trans-Isomerie von OH und CH₃) erhalten worden, die dann bei der Dehydratation dasselbe ungesättigte Keton (VII) geben.

Geht man von Cyclohexanon aus ($n = 4$), so gelangt man so zu Hydronaphthalin-Verbindungen, vom α -Tetralon aus zu Hydrophenanthren-Verbindungen. Endlich führt die Kondensation des Acetophenons mit Methylbutanon in die Hydro-diphenyl-Reihe.

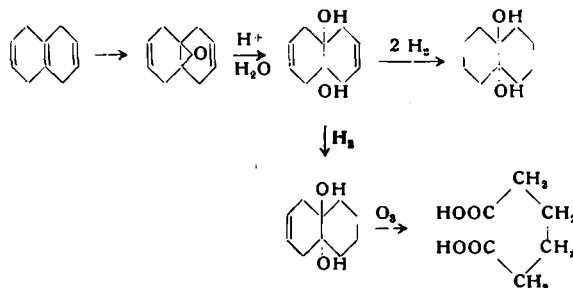
W. HÜCKEL, Tübingen: *Reaktionen in flüssigem Ammoniak* (mit U. Wörffel, H. Schlee und R. Schwen).

Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe in flüssigem Ammoniak ist nach zwei Methoden möglich. Bei der von *Hückel* und *Bretschneider* entsteht zuerst eine metallorganische Verbindung durch Addition von Natrium oder Calcium, die eine lebhafte Farbe — ziegel-zinnoberrot oder schwarz-rot besitzt; diese wird dann durch Salmiak oder Alkohol zersetzt. Die Methode läßt sich nicht bei Kohlenwasserstoffen mit isolierten Benzolkernen anwenden. Die andere, die zuerst *Wooster* und später *Birch* angewandt haben, ein wenig modifiziert auch *Wibaut* und *Haak*, beruht in der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak; sie greift auch isolierte Benzolkern an. Wir fanden nun, daß die Ausbeuten nach *Birch* besser sind als die nach *Wibaut* und *Haak*, und daß man sie fast quantitativ gestalten kann, wenn man die Operation mit dem rohen Reaktionsprodukt wiederholt.

Zunächst ist das 1,2-Dimethylcyclohexadien-1,4 nach *Birch* sowie *Wibaut* und *Haak* dargestellt worden.



Ebenso ist das Isotetralin aus Naphthalin hergestellt worden; dabei ist das Δ_2 -Dihydronaphthalin ein Zwischenprodukt. Es absorbiert 3 Mol Wasserstoff und reagiert mit Perbenzoesäure unter Anlagerung von 3 Atomen Sauerstoff, von denen eines fast augenblicklich absorbiert wird. Dies ermöglicht einen Konstitutionsbeweis:



Schließlich wurde das Fluoren nach der Methode von *Hückel* und *Bretschneider* behandelt. Es addieren sich zwei Natrium-Atome an den einen der beiden Benzolkern. Durch Zersetzung erhält man ein sehr instabiles Dihydrofluoren, das zu Fluoren und Tetrahydrofluoren disproportioniert. Dieses Tetrahydrofluoren ist identisch mit einem Tetrahydrofluoren, das aus Inden und Butadien erhalten worden ist. Ein anderes kann durch Weiterhydrierung des rohen Dihydrofluorens in flüssigem Ammoniak nach *Hückel* und *Bretschneider* erhalten werden. Beide Tetrahydrofluorene geben bei katalytischer Hydrierung dasselbe Hexahydrofluoren. Wahrscheinlich kommen dem Dihydrofluoren und dem neuen Tetrahydrofluoren folgende Formeln zu:



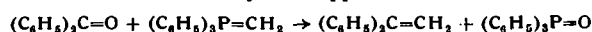
Die metallorganische Verbindung aus Fluoren und Natrium gibt in flüssigem Ammoniak mit Methylbromid ein 9,9-Dimethyldihydrofluoren, das sehr leicht zu 9,9-Dimethylfluoren dehydriert wird.

Alle Hydrierungsversuche mit Fluoren müssen unter Stickstoff vorgenommen werden.

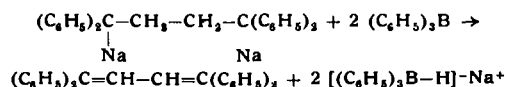
G. WITTIG und W. STILZ, Tübingen: *Synthese des 1,2,3,4-Dibenzo-5,8-diphenyl-cyclooctatetraens* (vorgetr. von W. Stilz).

Es wurden zwei neue Methoden zur Einführung von Doppelbindungen entwickelt, die in ihrer Zusammenfassung Möglichkeiten aufzeigen, Cyclopolyene darzustellen:

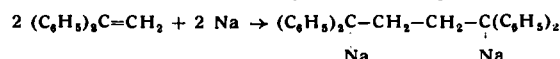
1.) Die Phosphin-methylen-Methode gestattet es, Carbonylsauerstoff durch eine Methylen-Gruppe zu ersetzen:



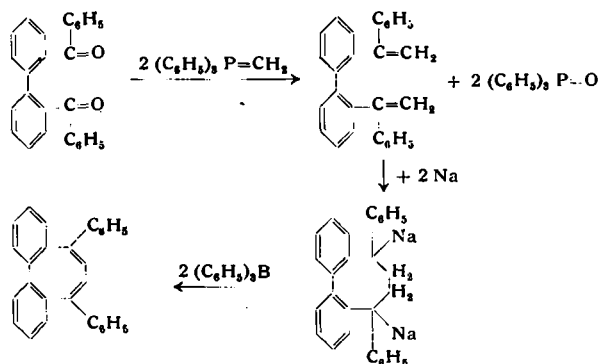
2.) Die Alkalimetallhydrid-Abspaltung aus metallorganischen Verbindungen mit Hilfe von Triphenylbor:



Um zu solchen 1,4-Dimetall-Addukten zu kommen, war bereits die von W. *Schlenk* gefundene Methode der dimerisierenden Addition von Alkalimetall an α,α' -Äthylen-Verbindungen bekannt:

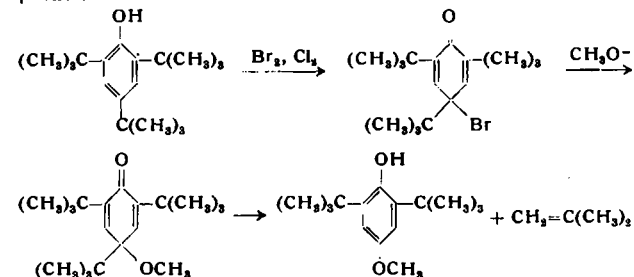


Diese drei Reaktionsweisen wurden kombiniert. Als Beispiel sei die Synthese des 1,2,3,4-Dibenzo-5,8-diphenyl-cyclooctatetraens genannt. Die Darstellung gelang über folgende Stufen:



EUGEN MÜLLER und K. LEY, Tübingen: *Über ein stabiles Sauerstoff-Radikal, das 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1)* (vorgetr. von K. Ley).

Nach der Isolierung des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy lag es nahe, die konstitutionellen Voraussetzungen von Sauerstoff-Radikalen dieser Art näher zu prüfen. Als zweites Beispiel diente das 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenol als Ausgangsmaterial. Für dieses wurde eine neue Synthese gefunden, die gleichzeitig die parachinolide Struktur einiger Derivate des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenols beweist:



Diese Reaktion ist weiterer Anwendung fähig.

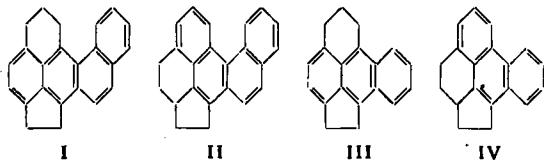
Bei der Dehydrierung des 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenols mit Blei(IV)-oxyd oder alkalischer Kalium-hexacyanoferrat(III)-Lösung erhält man tiefrote, luftempfindliche Lösungen, aus denen man bei entspr. Aufarbeitung ein stark paramagnetisches schwarzes Öl, das 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1), isolieren kann. Einwirkung von Sauerstoff, Folgereaktionen des Radikals bei der Oxydation, sowie die Reaktionen unter Einfluß von Säuren wurden untersucht.

H. DANNENBERG, Tübingen: *Über „Sternanthren“ und die linear-angular-Isomerie kondensierter Pernaphthane*.

Unter den krebserzeugenden Kohlenwasserstoffen nimmt das 3-Methyl-cholanthren infolge seiner Verwandtschaft zu den Steroiden eine Sonderstellung ein. Es ist im Laboratorium aus Gallensäuren durch einfachen Ringschluß der Seitenkette mit dem Steran-Skelett und Dehydrierung darstellbar. Aus Cholesterin ist durch zweifachen Ringschluß der Seitenkette mit dem Steran-Skelett und Dehydrierung nach einer Hypothese von W. *Berg-*

mann die Bildung des Kohlenwasserstoffs „3,6-Dimethyl-steranthren“ denkbar. Die Synthese des Grundkohlenwasserstoffs „Steranthren“ wird beschrieben.

Von Verbindungen dieses Typs muß es, infolge der in ihrem Ringsystem vorhandenen Perinaphthan-Struktur, 2 isomere Formen geben, die sich in der Anordnung der aromatischen Ringe unterscheiden: 1,2-Benzanthracen-Form (lin.-Steranthren, I) und 3,4-Benzphenanthren-Form (ang.-Steranthren, II). Diese bisher



unbekannte linear-angular-Isomerie kondensierter Perinaphthane konnte verwirklicht werden bei den 1,2-Benzaceperinaphthanen, von denen sowohl die lineare Form (III) als auch die angulare Form (IV), u. a. aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch Dehydrierung unter verschiedenen Bedingungen dargestellt wurde. Die angulare Verbindung ist die bevorzugte Form.

Das „Steranthren“ konnte bisher nur in der angularen Form (II) erhalten werden. Dieses entstand auch bei allen Versuchen, bei denen nach den Erfahrungen an den 1,2-Benzaceperinaphthanen die lineare Form entstehen sollte.

O. WISS, Tübingen: *Über die enzymatische Umwandlung des Tryptophans in Nicotinsäure im tierischen Organismus.*

Der biologische Abbau des Tryptophans zur Nicotinsäure führt über die Zwischenprodukte: Tryptophan — Formylkynurenin — Kynurenin — 3-Oxy-kynurenin — 3-Oxy-anthranilsäure — Nicotinsäure.

Ein weiteres, neues Zwischenprodukt liegt zwischen 3-Oxy-anthranilsäure und der Nicotinsäure. Der Benzol-Kern der 3-Oxy-anthranilsäure wird enzymatisch oxydativ aufgespalten. Es entsteht eine sehr instabile aliphatische Verbindung vom Typ einer Acrolein-aminofumarsäure, deren Isolierung und Strukturaufklärung als Dinitrophenylhydrazon gelang.

Die Umwandlung des 3-Oxy-kynurens in 3-Oxy-anthranilsäure erfolgt durch Abspaltung von Alanin aus der Seitenkette. Durch Reindarstellung des verantwortlichen Enzymes gelang nun der Nachweis, daß nur ein Enzym für diesen neuartigen Spaltungsmechanismus verantwortlich ist. [VB 686]

„Kondensierte Phosphate“

Fachtagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, 26.—28. April 1955, in Berlin

Die Tagung über „Probleme der Chemie kondensierter Phosphate“ wurde durch Prof. E. Thilo eröffnet.

E. THILO, Berlin: *Polyphosphate als Ionenaustauscher.*

Das Kalkbindungsvermögen der Polyphosphate beruht auf ihrer Ionenaustauschervern¹. Gegen diese Auffassung schien noch der von Jahr²) beschriebene Verlauf der konduktometrischen Titration von Erdalkalisalz- mit Natriumpolyphosphat-Lösungen zu sprechen, denn aus einem der beiden Knickpunkte der Titrationkurve wurde auf die Existenz eines definierten Komplexsalzes der Formel $[Na_2(Me^{II}(PO_3)_4)]_x$ geschlossen.

Eine erneute Untersuchung bestätigte die experimentellen Befunde von Jahr, zeigte jedoch, daß der Knickpunkt der Titrationkurve einen Scheineffekt darstellt und durch Überlagerung der Leitfähigkeit der gemischten Alkali-Erdalkali-Polyphosphate mit der Leitfähigkeit des bei der Titration entstehenden Neutralsalzes zustandekommt. Mißt man unter Ausschluß zusätzlicher Neutralsalze die Leitfähigkeiten der gemischten Alkali-Erdalkali-Polyphosphate unter Variation des Alkali-Erdalkali-Verhältnisses, so tritt der Knickpunkt nicht auf.

G. SCHULZ, Ludwigshafen: *Beitrag zum Ionenaustausch kondensierter Phosphate.*

Zur quantitativen Bestimmung des Austauschvermögens von Polyphosphaten wurde die Löslichkeit von schwerlöslichen Calciumsalzen in wäßrigen Lösungen des Grahamschen Salzes, des Natriumtriphosphates und des Natriumdiphosphates in Abhängigkeit vom p_H -Wert, von der Konzentration und von der Temperatur bestimmt. Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Lösungen des Grahamschen Salzes erwies sich im p_H -Bereich von 7–14 als praktisch p_H -unabhängig, dagegen nimmt sie in Natriumtriphosphat-Lösungen mit steigendem p_H -Wert stark ab. Aus der sehr geringen Löslichkeit in Natriumdiphosphat-Lösungen, die von derselben Größenordnung wie die in Monophosphat-Lösungen ist, läßt sich schließen, daß am Diphosphat-Anion ein echter Ionenaustausch, wie er beim Grahamschen Salz und beim Triphosphat auftritt, nicht stattfindet. Nach der bei Topley³) zitierten Methode wurden die Dissoziationskonstanten K_c der an den Polyphosphat-Anionen gebundenen Calcium-Ionen berechnet. Für Grahamsches Salz wurde im Konzentrationsbereich von $0,5 \cdot 10^{-2}$ bis $2,0 \cdot 10^{-1}$ g-Atom P/l ein Wert von $K_c = 7,45 \cdot 10^{-6}$ gefunden; für Triphosphat ergaben sich im gleichen Bereich in Abhängigkeit vom p_H folgende Dissoziationskonstanten: $p_H = 7,1 \rightarrow K_c = 2,9 \cdot 10^{-6}$; $p_H = 8,0 \rightarrow K_c = 3,65 \cdot 10^{-6}$; $p_H > 8,5 \rightarrow K_c = 1 \cdot 10^{-5}$. Für das Diphosphat ergibt die Rechnung in keinem p_H -Bereich eine Konstanz der K_c -Werte ($K_c = 3 \cdot 10^{-5}$), woraus zu schließen ist, daß an Diphosphat-Anionen keine Ionenaustauschvorgänge verlaufen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Calciumcarbonat in den genannten Phosphat-Lösungen wurde die Wärmetönung der Austauschreaktion berechnet. Während der Ionen-

austausch an den Anionen des Grahamschen Salzes und des Natriumtriphosphates exotherm verläuft ($-1,94$ bzw. $-2,31$ Kcal/g-Atom Ca^{2+}), erhält man bei formaler Anwendung der Rechnung für das Natriumdiphosphat einen Wert von $+6,55$ Kcal.

KÄTHE BOLL-DORNBERGER, Berlin: *Über die Struktur des Kurrol'schen Natriumsalzes.*

Die Untersuchung der Modifikation A des Kurrol'schen Natriumsalzes ergibt, daß die von Plieth und Wurster⁴) vermutete Struktur nicht zutreffen kann. Die von diesen Autoren ausgesprochene Vermutung gründet sich auf Untersuchungen an Zwillingskristallen, bei denen eine irrtümliche Zuordnung der Reflexe zu den einzelnen Zwillingsindividuen vorgenommen und auf das Vorliegen der Raumgruppe $P2_1/c$ geschlossen wurde. Die tatsächlich vorliegende Raumgruppe ist Pc .

Außerdem liegt eine Schichtstruktur vor, bei der die einzelne Schicht eine höhere, der Raumgruppe $P2_1cb$ entsprechende Symmetrie hat (in der Bezeichnung nach Alexander und Hermann: Ebene Raumgruppe S_6^{II}) als das Gitter im ganzen besitzt. Dieses erklärt die von Plieth und Wurster gefundene Zwillingsbildung. Die Strukturanalyse ist noch nicht abgeschlossen, läßt aber vermuten, daß die Schichten aus Ketten eines bisher noch nicht beobachteten Typs bestehen, deren Identitätsperiode 4 PO_4 -Tetraeder umfaßt.

E. STEGER, Dresden: *Ramanspektroskopische Untersuchungen über die Struktur des Pyrophosphat- und Tetrametaphosphat-anions.*

Auf Grund der Befunde kommen für in Lösung befindliche $P_2O_4^{4-}$ -Anionen nur Strukturen in Betracht, in denen der POP-Winkel gleich 180° ist. Für die Kraftkonstante der P—O-Einfachbindung wurde ein Wert von $3,39 \cdot 10^{-5}$ dyn/cm gefunden. Für das Tetrametaphosphat-Anion ist die höchstsymmetrische Form mit ebenem Ring auszuschließen. Wahrscheinlich ist die Struktur von der Symmetrie C_{2h} . Die Kraftkonstanten der hybridisierten P=O/P—O-Bindung im Tetrametaphosphat-Anion betragen: $f_{POP} = 10,32 \cdot 10^{-5}$ dyn/cm, $d_{POP} = 1,23 \cdot 10^{-5}$ dyn/cm.

H. GRUNZE, Berlin-Adlershof: *Verlauf der thermischen Entwässerung der Alkalimetaphosphat-hydrate.*

Auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens beim Erhitzen an freier Atmosphäre lassen sich die Alkalimetaphosphate in drei Gruppen einteilen:

1.) Die Metaphosphat-Anionen unterliegen keinem hydrolytischen Angriff ihres Hydratwassers oder des Wasserdampfes der Atmosphäre ($Na_2P_2O_6 \cdot 6 H_2O$, $Na_4P_4O_{12} \cdot 4 H_2O$, $K_2P_2O_6$).

2.) Die Metaphosphat-Anionen werden beim stufenweisen Erhitzen partiell hydrolysiert ($Li_4P_4O_{12} \cdot 4 H_2O$, $K_4P_4O_{12} \cdot 2 H_2O$, $Na_2P_2O_6 \cdot 1 H_2O$).

3.) Die Metaphosphat-Anionen werden beim Erhitzen total hydrolysiert ($Li_2P_2O_6 \cdot 3 H_2O$, $(NH_4)_2P_2O_6$, $(NH_4)_4P_4O_{12}$).

Hydratwasser oder atmosphärischer Wasserdampf wirken auf die Metaphosphatringanionen im wesentlichen zwischen 100 bis

¹) Vgl. auch E. Thilo, diese Ztschr. 67, 141 [1955].

²) K. F. Jahr, Forsch. u. Fortschr. 24, 1. Sonderheft (Nov. 1948); Z. analyt. Chem. 128, 376 [1948].

³) B. Topley, Quart. Rev. Chem. Soc. 3, 345 [1949].

⁴) K. Plieth u. Ch. Wurster, Z. anorg. allg. Chem. 267, 49 [1951].