

sich nach diesem Prinzip deuten. Die mit Sternchen versehenen Kohlenstoffatome im Ring C und die zwischen den Ringen A und B befindliche Methin-Gruppe verlieren wahrscheinlich bei der Chlorierung von Vitamin B₁₂ ihre (labilen) Wasserstoffatome. Dabei entstehen Produkte mit zusätzlichen (konjugierten) Doppelbindungen, die noch der genaueren Untersuchung harren. Ein weiteres bei der Oxydation von der Hexacarbonsäure II gefundenes Abbauprodukt ist (neben zahlreichen einfachen Mono- und Dicarbonsäuren⁵⁾) Oxaminsäure, HOOC-CONH₂, die in einer Menge von mehr als einem Mol entsteht. Ihre Bildung wurde auch bei der Oxydation von hydriertem Prodigiosin, einem Tripyrryl-methan-Farbstoff, der in Bakterien vorkommt, beobachtet. Die ersten Veröffentlichungen über diese Befunde werden demnächst in der Zeitschrift „Nature“ erscheinen.

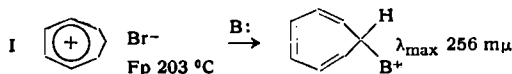
[VB 706]

GDCh-Ortsverband Tübingen

am 25. Mai 1955

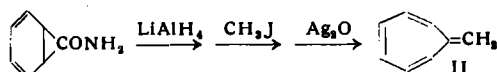
WILLIAM von E. DOERING, New Haven, Connecticut, USA: Tropylium-Ion, Heptafulven und Heptafulvalen – neue aromatische Siebenring-Systeme.

Das Tropylium-Ion (I), dessen Existenz von E. Hückel (1931) vorausgesagt wurde, konnte durch L. H. Knox als das Zersetzungsprodukt von Dibromtropiden erkannt werden. Durch Analyse der Infrarot- und Raman-Spektren wurde gezeigt, daß dieses in Wasser sehr lösliche Ion ein ebenes, regelmäßiges Sieben-Eck darstellt (E. Lippincott, 1954).

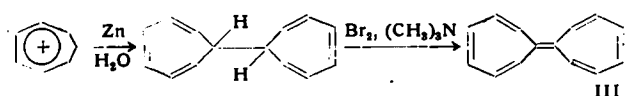


Die bemerkenswerte Stabilität dieses Carbonium-Ions kann nur seinem cyclischen Charakter zugeschrieben werden und ist eine weitere Stütze für die Theorie, daß cyclische Systeme von „molecular orbitals“ mit 6 Elektronen eine sehr große Resonanz-Energie besitzen. Das Tropylium-Ion (I) geht viele Reaktionen ein, unter denen solche mit Lewis-Basen besonders wichtig sind.

Zwei andere siebengliedrige Ringkohlenwasserstoffe, für die auf Grund der „molecular orbital“-Theorie aromatische Resonanzenergie vorausgesagt wurde (B. Pullman), konnten ebenfalls synthetisiert werden. Heptafulven (II, D. Wiley) wurde in drei Stufen aus Norcaradien-carboxamid erhalten. II ist eine rote Substanz, die nur in verdünnter Lösung stabil ist und wegen ihrer Tendenz, in das Methyl-tropylium-Ion überzugehen, durch verdünnte Säuren außerordentlich leicht polymerisiert wird.



Heptafulvalen (III, J. R. Mayer) wird in drei Stufen aus dem Tropylium-Ion erhalten. Dieses rote kristalline Produkt ist beträchtlich stabiler als II.



[VB 690]

GDCh-Ortsverband Ruhr

am 25. Mai 1955 in Essen

L. GRÜN, Düsseldorf: Neuere Forschungen und Ergebnisse auf dem Gebiete der Luftdesinfektion.

UV-Strahlen, Aerosolierung von Arosept und die Verdampfung von Triäthylenglykol sind zur Luftdesinfektion im medizinischen Anwendungsbereich geeignet, um aerogen übertragbare Erkrankungen zu verhüten. Es wird die weitere Aufgabe sein, die Indikationsgebiete der einzelnen Verfahren und ihre Kombinationsmöglichkeiten zu eruieren. Auf die gute luftdesinfizierende Eigenschaft von 2-Oxyäthyl- bzw. 2-Oxypropyl- und 2-Oxybutyl-cyclohexanol wurde hingewiesen. Vor allem letzteres ist entgegen den bisherigen Annahmen auch als wasserunlösliche Verbindung noch in Konzentrationen von 1:150 Mill. wirksam.

Desinfektionsversuche mittels Ultraschall zeigten, daß Bakterien in Abhängigkeit von der Intensität, der Frequenz, der Keimart und dem Aufschwemmungsmedium durch Ultraschall vernichtet werden können. Die Frage nach dem Wirkungsmechanismus wurde auf Grund der vorliegenden Befunde zu Gunsten der mechanischen Zerreißen und Schädigung der Zelle entschieden⁶⁾. Interessante Aspekte eröffneten die Versuche mit einer

⁶⁾ Vgl. Schmid, Ebnöther u. Karrer, Helv. chim. Acta 36, 65 [1953].

⁷⁾ Vgl. Z. Hyg. Infektionskrankh. 141, 267 [1955].

kombinierten Anwendung von Ultraschall und chemischen Desinfektionsmitteln. Bei Keimzahlbestimmungen zeigte sich, daß eine weit über das Maß der Summation gesteigerte Bakterizidie resultierte. Nichtletale Ultraschall-Dosen sind in der Lage, die Empfindlichkeit der Bakterien gegen Desinfektionsmittel zu steigern.

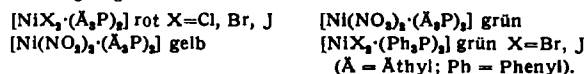
[VB 697]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 10. Mai 1955

K. A. JENSEN, Kopenhagen: Zur Komplexchemie des Nickels.

Zur Konfigurationsbestimmung in der Komplexchemie des 4-koordinierten Ni hat zuerst K. A. Jensen 1936 Dipolmessungen mit herangezogen. Näher untersucht wurden u. a.:

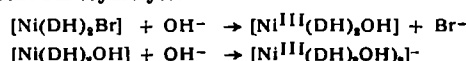


Mit Ausnahme des grünen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{A}_2\text{P})_2$ haben die Verbindungen auf Grund ihres Diamagnetismus und des fehlenden Dipolmoments transplanare Konfiguration. Die grüne Nitrat-Verbindung besitzt ein großes Dipolmoment (etwa 8,85 Debye) und ist paramagnetisch. Die Struktur ist noch ungeklärt. Die Verbindung bildet sich beim Entstehen zuerst in einer roten, wahrscheinlich der transplanaren Form, die in der Lösung in Kältemischung lange Zeit beständig ist, aber nicht isoliert werden kann.

Phosphite $\text{P}(\text{OR})_3$ geben mit Ni-Halogeniden analoge Komplexe $[\text{NiX}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{OR})_3]$, rote, selten kristalline, mit organischen Lösungsmitteln gut mischbare Verbindungen mit ebenfalls transplanarer Konfiguration. Die Absorptionsspektren der Phosphin- und Phosphitnickel-Komplexverbindungen sind in alkoholischer Lösung gleich, aber verschieden in Benzol.

Bei Einwirkung von Br oder NO_2 gehen die Phosphin-Nickel-Verbindungen $(\text{NiX}_2 \cdot 2 \text{PR}_3)$ leicht in tiefarbig grüne oder blaue instabile Verbindungen über, die 3wertiges Ni enthalten. Das dunkelgrüne $[\text{NiIII} \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{A})_3]$ ist paramagnetisch ($\mu = 1,7-1,9$ Bohrsche Magnetonen, entspr. 1 unpaaren Elektron) und nach der Mol.-Gew.-Best. in Benzol monomolekular. Dies schließt die Möglichkeit eines 2kernigen Komplexes mit 2 und 4wertigem Ni aus. In dieser Verbindung ist die Koordinationszahl des Ni fünf. Das Dipolmoment (etwa 2,5 Debye) spricht für die Struktur einer tetragonalen Pyramide, die sich auch aus quantenmechanischen Berechnungen ergibt.

3wertiges Ni enthalten auch die schwarzen Dimethylglyoxim-Nickelbromid-Verbindungen $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br}]$ und $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br} \cdot \text{Br}_2]$, die aus Dimethylglyoxim-Nickel durch Br-Aufnahme entstehen. Das Perbromid $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ hat einen Paramagnetismus von 1,7–1,9 Bohrschen Magnetonen, der dem theoretischen Wert einer 3wertigen Ni-Verbindung mit dem Tribromidion $(\text{Br}_3)^-$ entspricht. Alkali führt zur Hydrolyse:



Die dunkelroten Lösungen, die gleiche Absorptionsspektren zeigen wie die Lösungen, die F. Feigl durch Oxydation von alkalischen Dimethylglyoxim-Nickel-Lösungen mit PbO_2 erhielt, enthalten 3wertiges nicht 4wertiges Ni, wie Feigl annimmt. Mit Säuren wird der violette-schwarze Komplex $[\text{NiIII}(\text{DH})_2\text{OH}]$ gefällt, den Feigl mit 4wertigem Nickel $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{O}]$ formuliert.

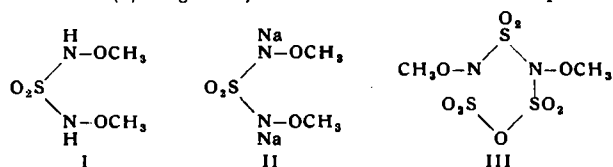
[VB 695]

GDCh-Ortsverband Hannover

am 28. Juni 1955

MARGOT GOEHRING, Heidelberg: Neuere Ergebnisse der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbindungen.

U. a. wurde über die Reaktion von Hydroxylamin mit SO_3 berichtet, die fast ausschließlich – wenn man von dem thermischen Zerfall des Hydroxylamins absieht – zu Hydroxylamin-isomono-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3$, führt. Durch Umsetzen von O-Methyl-hydroxylamin mit Sulfurylchlorid wurde Dimethoxy-sulfamid (I) hergestellt, von dem sich ein äußerst explosives



Natriumsalz (II) ableitet. Dimethoxy-sulfamid reagierte mit SO_3 zu einem stabilen 6-Ring (III), der sich mit Äther spalten läßt (IV).