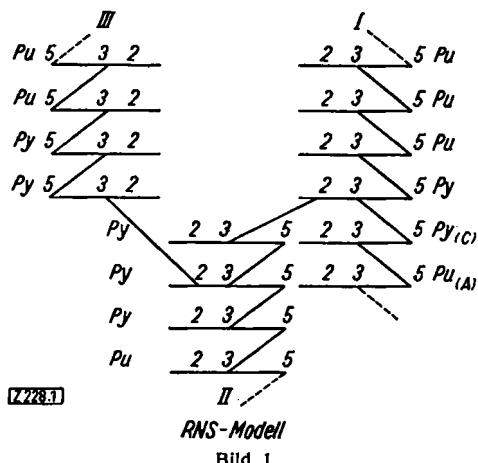


Mit dem hier aufgestellten Strukturbild der Ribonucleinsäure vereinbart sich die Vorstellung von G. Schmid¹), daß bei der Ribonucleasespaltung nur Bindungen zwischen zwei Pyrimidin-



nucleotiden gelöst werden. Die von *Markham* und *Smith*²), sowie *Volkin* und *Cohn*³) zusätzlich angenommene Spaltung von Pyrimidin-Purin-Bindungen würde nun entfallen können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Zellstofffabrik Waldhof für ihre großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingeg. am 26. Juli 1955 [Z 228]

Actinomycin X_{OB}

Von Prof. Dr. HANS BROCKMANN
und Dr. GOTTFRIED PAMPUS

Aus dem organisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Das in unserem Institut isolierte „Actinomycin X“ ist ein Gemisch mehrerer Actinomycine, das sich durch Gegenstromverteilung⁷) oder Verteilungschromatographie⁸) auftrennen läßt. Es

⁷) H. Brockmann, H. Linge u. H. Gröne, Naturwissenschaften 40, 224 [1953].
H. Brockmann u. H. Gröne, Chem. Ber. 87, 1036 [1954].

enthält als Hauptkomponente Actinomycin X₄; die anderen Actinomycine, mit Ausnahme von X₁, sind nur in geringer Menge vorhanden⁹). Von diesem „Nebenkomponenten“ haben wir zunächst die durch ihren kleinen R_F-Wert ausgezeichnete, in früheren Arbeiten¹⁰) X₀ genannte, näher untersucht. Ihre Abtrennung aus größeren Mengen Actinomycin X-Gemisch gelang bequem durch Adsorption aus Benzol an Aluminiumoxyd II¹¹), denn im Gegensatz zu den anderen X-Actinomycinen bleibt X₀ beim Nachwaschen mit Äthylacetat an der Säule.

Die so erhaltene X₀-Fraktion konnten wir durch Verteilungschromatographie an Cellulose-Säulen (10 proz. Natrium-m-kresotinat-Lösung/n-Dibutyläther-Butanol 3:2) in sechs verschiedene Fraktionen zerlegen, von denen die beiden mit den größten R_F-Werten als Actinomycin X₁ und X₂ identifiziert wurden. Aus der Hauptzone des Cellulose-Chromatogrammes gewannen wir ein Actinomycin, das sich papierchromatographisch in verschiedenen Lösungsmittel-Systemen als einheitlich erwies und mit keinem der bisher beschriebenen Actinomycine identisch ist. Wir bezeichnen es im folgenden als Actinomycin X_{OB}¹²).

Actinomycin X_{OB} (gef. C 58,06 H 6,93 N 12,73) kristallisiert in gelbroten Nadeln vom Fp 245–247 °C (Kofler-Block); $[\alpha]_D^{20} -261^\circ \pm 10^\circ$ (c = 0,22 in Aceton). Spez. Extinktion bei 442 μm in Methanol 17,1. Es hemmt das Wachstum unseres *St. aureus*-Stammes bis zur Verdünnung 1:5 $\times 10^6$ und ist demnach 4–5 mal schwächer wirksam als Actinomycin X₁ und X₂.

Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Actinomycinen läßt sich X_{OB} acetylieren. Mit Acetanhydrid-Pyridin erhielten wir ein kristallisiertes, gelbrotes Acetat vom Fp 229 °C (Kofler-Block) (gef. CH₃CO 5,4), das sich auf Grund seines größeren R_F-Wertes papierchromatographisch leicht von Actinomycin X_{OB} trennen läßt. Ein weiterer charakteristischer Unterschied besteht darin, daß das neue Actinomycin neben Prolin auch Oxyprolin (papierchromatographisch nachgewiesen nach *Smith*¹³) enthält, eine Aminosäure, die den anderen Actinomycinen fehlt. Außerdem unterscheidet sich Actinomycin X_{OB} nach unseren vorläufigen Aminosäuren-Analysen durch einen höheren Threonin-Gehalt von den anderen Actinomycinen.

Eingeg. am 1. Juli 1955 [Z 229]

(Auf Wunsch der Autoren erst jetzt publiziert.)

⁹) H. Brockmann u. H. Schodder, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 73 [1941].

¹⁰) Auf die Nomenklatur der Nebenactinomycine wird in einer späteren Mitteilung eingegangen.

¹¹) J. B. Jepson u. J. Smith, Nature [London] 172, 1100 [1953].

Versammlungsberichte

Chemiedozenten-Tagung Kiel

2. bis 4. Juni 1955

am 2. Juni 1955

F. ASINGER, Leuna: Bindungsisomerisierungen bei offenstrukturierten Olefinen und ihre praktische Bedeutung.

Bindungsisomerisierungen bei offenstrukturierten Olefinen vom Typus der n-Butene, n-Dodecene, n-Octadecene usw. treten verhältnismäßig leicht auf. Bindungsisomerisierungen machen sich insbes. bei der Herstellung von höhermolekularen Olefinen stark bemerkbar und wirken sich in den Eigenschaften der aus ihnen hergestellten Endprodukte aus. Starke Bindungsisomerisierungen, die u. U. zur Einstellung eines Gleichgewichts führen, treten auf bei der Herstellung von Olefinen durch katalytische Dehydrochlorierung von höhermolekularen Alkylchloriden und bei der katalytischen Dehydratisierung von höhermolekularen Alkoholen.

Praktisch keine Doppelbindungsisomerisierungen zeigen sich bei der Herstellung der Krackolefine durch rein thermische Krackung von Paraffinkohlenwasserstoffen. Ebenso sind die bei der neuen Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Hochlastsynthese mittels Eisenkatalysatoren entstehenden Olefine praktisch α -Olefine. Endständige Olefine bilden sich bei der Esterspaltung nach Kraft oder nach Wibaut und Pelt bei der Pyrolyse von Estern höhermolekularer Alkohole mit niedermolekularen Fettsäuren. Beim Aufbau von höhermolekularen Olefinen durch gezielte Polymerisation von Äthylen nach Ziegler mit Aluminiummethyl bilden sich ausschließlich α -Olefine, während bei der Polymerisation von Propylen mittels Phosphorsäure Hexene, Nonene und Decene entstehen, bei denen die Doppelbindung ausnahmslos sich in 2-Stellung befindet.

Bei der chemischen Verarbeitung der höhermolekularen Olefine in der Technik treten Bindungsisomerisierungen auf bei der Sulfierung von Olefinen mit Monohydrat und bei der Hydroformylierung der Olefine (Roelen-Reaktion). Keine Bindungsisomerisierung tritt ein bei der Polymerisation von Olefinen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zur Herstellung synthetischer Schmieröle. Eine technische Reaktion, bei der eine Isomerisierung der olefinischen Lückenbindung das Ziel ist, ist das Ruhrchemie-Isomerisierungs-Verfahren.

F. WEYGAND, Berlin-Charlottenburg: Über die Biosynthese des Leucopelins, untersucht mit ¹⁴C-markierten Verbindungen am Kohlweißling¹).

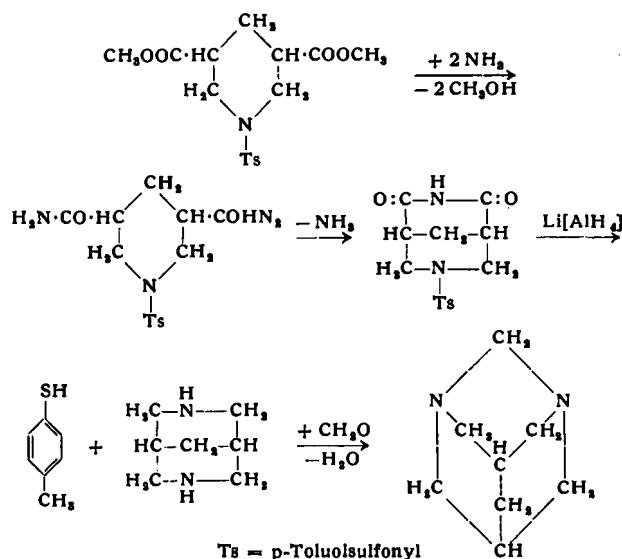
H. STETTER (mit H. Hennig u. O. E. Bänder), Bonn: Neue Ergebnisse in der Chemie der Verbindungen mit Urotropin-Struktur²).

Die Synthese des 1,3-Diaza-adamantans gelang ausgehend von Piperidin-dicarbonsäure-(3,5). Durch Einwirkenlassen von p-Toluolsulfochlorid und Veresterung dieser Säure erhält man N-Tosyl-piperidin-dicarbonsäure-(3,5)-dimethylester, der durch Ammonolyse in das Diamid überführt wird. Aus diesem Diamid konnte durch Erhitzen in α -Methyl-naphthalin Ammoniak abgespalten werden unter Bildung des cyclischen Imids. Durch Reduktion dieses Imids mit Lithiumaluminiumhydrid wurde die freie Base, das Bispidin, erhalten. Die Kondensation dieser Base mit Formaldehyd liefert 1,3-Diaza-adamantan vom Fp 262 °C als

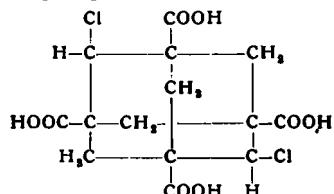
¹) Vgl. diese Ztschr. 67, 328 [1955].

²) Vgl. auch diese Ztschr. 66, 217 [1954].

leicht flüchtige, kristalline Substanz, welche die charakteristischen Eigenschaften der Verbindungen mit Urotropin-Struktur zeigt.



In der Adamantan-Reihe gelang ausgehend von Adamantan-dion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester die Darstellung von 2,6-Dichlor-adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7). Für diese Säure läßt sich auf Grund der Modellbetrachtung Molekärsymmetrie voraussehen. Die Spaltung dieser Säure in die optischen Antipoden gelang über die Salzbildung mit Cinchonin.

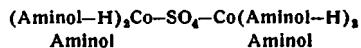


F.R. HEIN, Jena: Zur Komplexbildung von Aminoalkoholen.

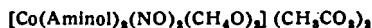
In Bestätigung der Befunde von *Hieber* bzw. *Brinzingier* wurde an besonderen Vertretern der 1,2-Diaminoalkohole festgestellt, daß diese entschieden mehr als die entspr. Glykole und Diamine zur Bildung von Innerkomplexen neigen. Besonders untersucht wurde das erstmalig mit *H. Schade* synthetisierte 1-Amino-1-methylocyclohexan (Aminol) und eine Reihe von Dialkylamino-äthanolen (mit *W. Beerslecher*).

althanolen (mit W. Beerstecker). Der erstgenannte Aminoalkohol, der bei der Beschäftigung mit den entspr. Diaminen gefunden wurde, kann unter normalen Verhältnissen wie ein einzähniger bzw. zweizähniger Neutralligand fungieren, was Beispiele wie $[\text{Aminol}_2\text{CrCl}_3]$ und $[\text{Me}(\text{Aminol})_2\text{X}_2]$ erkennen lassen, worin Me, Cu, Ni sowie Co und X = $\text{SO}_{4,2-}$, CH_3CO_2 , sowie $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ bedeuten. Bei Verwendung von überschüssigem Aminoalkohol tritt aber leicht Säureabspaltung ein und es entstehen im Endeffekt andersfarbige innerkomplexe Aminolate vom Typ $[\text{Me}(\text{Aminol-H})_2]$, die sich z. T. wie richtige Anhydrobasen verhalten und demgemäß durch Säureaddition die Ausgangskomplexe zurückbilden.

Im Falle des Kobaltsulfates tritt bei Gegenwart von Luft gleichzeitig Oxydation und Mehrkernkomplexbildung ein zum

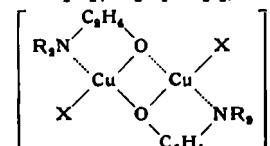


während das Acetat unter den gleichen Bedingungen überraschenderweise einen blauen Aminol-Nitroso-Komplex



lieferte, aus dem beim Erhitzen in Methanol ein blutroter Zweikernkomplex entstand.

Die Dialkylaminoäthanole ergaben mit Kupfer(II)-halogeniden durchweg tiefgrüne Zweikerninnerkomplexe von Nichtelektrolytcharakter der Formel $Cu_2X_2(OC_2H_4NR_2)_2$, denen die Konstitution



zukommt. Diese Komplexe lösen sich nur in indifferenten Medien und geben in der Regel mit überschüssigem Liganden in Alkoholen

rotviolette Lösungen, was auf die gleichgewichtsmäßige Bildung von Tetraminkomplexen $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)_3\text{Cu}]X$, zurückgeführt werden konnte, die aber nicht isolierbar waren. Leitfähigkeitsstudien bestätigten diese Deutung. Nur im Fall des Dibenzylaminostyrols blieb die Komplexbildung beim grünen Zweikernnichtelektrolyten stehen, was nach allem durch sterische Hinderung bedingt ist.

Die verhältnismäßige Stabilität der grünen Zweikernkomplexe hängt wohl mit der Möglichkeit der Chelatisierung zusammen, ohne die das Verhalten der Liganden, die alle tertiären Amine, d. h. schwache Komplexbildner darstellen, nicht recht verständlich wäre.

W. KLEMM, Münster: Untersuchungen über Halbmetalle.*)

O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: Zum Problem Farbe und Konstitution anorganischer Pigmente.

Die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution anorganischer Pigmente wurde an oxydischen Mischphasen mit Co^{2+} und Ni^{2+} als im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Farbträgern untersucht. Die Lichtabsorption hängt von der Symmetrie und Stärke des auf Co^{2+} bzw. Ni^{2+} wirkenden Kristalfeldes ab und dieses von der räumlichen Anordnung der O^{2-} - und der sonst noch im Wirtsgitter vorhandenen Kationen. Es wurden die Remissionsspektren von Co^{2+} und Ni^{2+} in regulär und verzerrt oktaedrischer sowie tetraedrischer Koordination an folgenden Systemen aufgenommen. Regulär oktaedrisch: MgO/CoO (I), MgO/NiO (II), $\text{Mg}_{1-n}\text{Co}_n\text{In}_2\text{O}_4$ (III) (inverser Spinel), Verzerrt oktaedrisch: $\text{Mg}_{2-n}\text{Co}_n\text{SiO}_4$ und $\text{Mg}_{2-n}\text{Ni}_n\text{SiO}_4$ (IV bzw. V, beides Olivin-Struktur), $\text{Mg}_{1-n}\text{Co}_n\text{TiO}_3$, $\text{Mg}_{1-n}\text{Ni}_n\text{TiO}_3$ (VI bzw. VII, beides Ilmenitstruktur). Regulär tetraedrisch: CoAl_2O_4 (VIII), NiAl_2O_4 (IX), CoGa_2O_4 (X), $\text{Zn}_{2-n}\text{Co}_n\text{SiO}_4$ und $\text{Zn}_{2-n}\text{Ni}_n\text{SiO}_4$ (XI bzw. XII, beides Phenakit-Struktur). Verzerrt tetraedrisch: ZnO/CoO (XIII), ZnO/NiO (XIV).

Das Absorptionsspektrum des regulär-*oktaedrisch* koordinierten Co^{3+} zeigt 2 Banden α und β im Gebiet $\bar{\nu} = 16000$ bis 20000 cm^{-1} . β tritt meist (nicht immer) als dreigeteilte Bande auf. Auch Ni^{3+} besitzt bei gleicher Koordination 2 Banden (ohne Dreiteilung) im Gebiet $\bar{\nu} = 21000$ – 25000 cm^{-1} , und eine 3. Bande bei kleineren Wellenzahlen.

Im Spektrum des regulär-tetraedrisch koordinierten Co^{2+} ist eine hohe dreiteilte Bände mit einem vierten, verdeckten Teilmaximum im Gebiet 15 000–19 000 cm^{-1} charakteristisch, eine kleinere niedere Bände liegt innerhalb 20 000–21 000 cm^{-1} .

Die geringe Verzerrung des Koordinations-tetraeders in XIII und XIV ändert den Typ der Absorptionskurve nicht. Dagegen sind die Absorptionskurven von VI und VII gegenüber denen von I und II trotz gleicher Koordinationszahl sehr verschieden (Zahl der Banden wesentlich vermehrt) bedingt durch die geringere Symmetrie der Koordinationsoktaeder in VI und VII. Dazu ist das Hauptmaximum in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben. Die Wirkung einer Vergrößerung des Abstandes Co-O auf die Absorption wurde an der Mischreihe $\text{CoAl}_{1-n}\text{Ga}_n\text{O}_4$ untersucht. Mit zunehmendem Ga-Gehalt ($r\text{Ga}^{3+} > r\text{Al}^{3+}$) tritt Gitterauflösung und Verschiebung des Bandenmaximums nach kleineren Wellenzahlen ein.

Da Co^{2+} bei verschiedener Koordination verschiedene, jedoch typische Absorptionsspektren besitzt, besteht die Möglichkeit, aus dem Absorptionstypus auf die Art der Koordination zu schließen. Dies wird an den Austauschspinellen $\text{Mg}^{II}\text{M}^{IV}\text{O}_4$ bei sukzessivem Ersatz von M^{2+} durch Co^{2+} gezeigt. Die spektroskopische Untersuchung der Mischreihe $\text{Zn}_{2-n}\text{Co}_n\text{TiO}_4$ ergibt, daß zuerst weitgehendst das in Oktaederlücken befindliche Zn^{2+} durch Co^{2+} ersetzt wird. Dagegen wird in den Mischreihen $\text{Zn}_{2-n}\text{Co}_n\text{SnO}_4$ und $\text{Mg}_{4-n}\text{Co}_n\text{TiO}_4$ das Co^{2+} von Anfang an in Tetraeder- und Oktaederlücken eingebaut. Weiterhin wurde an Hand der Spektren für $\text{Ba}(\text{CoPO}_4)_2$, das rot ist, eine oktaedrische und für den blauen Mischkristall $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-n}\text{Co}_n\text{PO}_4)_2$ (bis zu 30 Atom% Co) eine tetraedrische Koordination des Co^{2+} nachgewiesen. Nach den bisherigen Versuchen kann eine Verschiebung der Hauptbanden in Richtung kleinerer Wellenzahlen 1. durch Verzerrung des Koordinationspolyeders und 2. durch Gitterdehnung bewirkt werden.

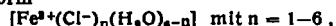
H. L. SCHLÄFER, Frankfurt/Main: Zur Kenntnis der Elektronenaffinitätspektren anorganischer Komplexverbindungen.

Die anorganischen Komplexverbindungen besitzen im kurzwelligen Spektralgebiet sehr intensive Absorptionsbanden ($\log \epsilon \approx 3-4$), die als Elektronenaffinitätsbanden interpretiert werden können. Sie kommen durch Elektronenübergang zwischen Zentralion und Liganden zustande.

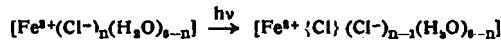
An Chloro-, Chloroaquo- und anderen Halogenokomplexen des III-wertigen Eisens wird gezeigt, daß man mit dem von *Magnus* verwendeten primitiven Modell starrer Ionen die Verhältnisse bei den Elektronenaffinitätspektrien der Komplexionen verstehen

^{*)} S. diese Ztschr. 67, 164 [1955].

kann. Richtung und Größenordnung der Verschiebungseffekte der Bandenlagen bei unterschiedlichem Chloroligandengehalt, verschiedenartiger Koordination und verschiedenen Halogenoliganden bei gleicher Koordination, werden durch die Theorie richtig wiedergegeben. Man kann auch die Abstände Zentralion-Ligand unter Zugrundelegung der experimentell bestimmten Bandenlagen abschätzen. Z. B. kann die Anregungsenergie U_n für einen Chlorokomplex der Form



bei dem der primäre photochemische Vorgang, der zum Auftreten einer Elektronenaffinitätsbande führt, in



besteht, nach $U_n = \Delta J + E + \Delta A_n$

ermittelt werden. Dabei ist ΔJ die Ionisierungsenergie $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, E die Elektronenaffinität des Chlors und ΔA_n die Differenz der elektrostatischen Bildungsarbeiten des gasförmigen Komplexions im Grund- und im angeregten Zustand. Die Beziehung ergibt sich mit gewissen vereinfachten Voraussetzungen, wobei A_n unter Annahme starrer Ionen zu berechnen ist.

Man kann so z. B. verstehen, daß die Elektronenaffinitätsbanden in der Reihe der Chlorokomplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2]^{+}$, ..., $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ mit zunehmender Zahl von Chloroliganden nach rot verschoben werden. Ähnliche Betrachtungen gestatten auch die relativen Lagen der hohen kurzwelligen Banden von Aquokomplexen der Übergangsmetalle zu verstehen. Ebenso führen derartige Überlegungen bei den Hexamminkomplexen des Cr^{3+} und Co^{3+} zu Ergebnissen, die in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden stehen.

ERNST OTTO FISCHER, München: Über substituierte Cyclopentadien-Metallkomplexe³.

E. BAUMGÄRTEL, Dresden: Bildung und Konstitution von Komplexen des 3-wertigen Chroms mit den Ionen der Arsen-, Methylarsin- und Kakodylsäure.

Vortr. behandelte die Konstitution des Hydrogenarsenatochrom(III)-Komplexes $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HAsO}_4)]$ (I) sowie Bildung und Eigenschaften von Chrom(III)-Komplexen mit den Ionen der Methylarsin- und Kakodylsäure $[(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{CH}_3\text{AsO}_3)]^+$ (II), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_3]^{2+}$ (III) und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_m((\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2)_2]^+$ (IV).

Die Darstellung von II-IV gelingt am einfachsten durch Umsetzung violetter Chrom(III)-salze mit den entspr. Alkali-arsinaten sowie durch Reduktion von CrO_3 /Arsinsäure/ HNO_3 -Gemischen mit H_2O_2 oder N_2H_4 .

An Hand kryoskopischer und viscosimetrischer Messungen konnte gezeigt werden, daß die zuerst bei I erkannte Neigung der Komplexe zu assoziieren, von I über II zu III und IV hin abnimmt, desgleichen die Beständigkeit der Komplexe beim Übergang von II zu III und IV. Beides wird auf den Rückgang der Fähigkeit des Arsenat-Ions, sich koordinativ zu betätigen, infolge des sukzessiven Ersatzes der OH-Gruppen durch CH_3 -Gruppen, zurückgeführt. Da ferner Trimethylarsinoxyd mit Chrom(III) keinen Komplex mehr gibt, läßt sich hieraus ableiten, daß das HAsO_4^{2-} und das CH_3AsO_3 -Ion in ihren Komplexen zweizählig fungieren, und weiter beweisen, daß neben dem HAsO_4^{2-} -Ion noch vier Wassermoleküle komplexbunden sind. Versuche mit Aquopentammin- und Di-aquatetrammin- statt Hexaaquochrom(III)-salzen bestätigen dies.

Trotz erheblicher Protolyse ($\beta = 25\ldots 80\%$) des HAsO_4^{2-} -Komplexes, die formal zum wasserunlöslichen CrAsO_4 führt, liegt CrAsO_4 weder kolloidal noch als Bodenkörper vor, da sonst das Protolysegleichgewicht konzentrationsunabhängig sein müßte. Von echten Verolungen in Lösung kann aber auch nicht die Rede sein, da die Protonen nachgewiesenermaßen in 1. Linie den komplexbundenen HAsO_4^{2-} -Ionen entstammen. Die Protolyse führt zu Kondensaten⁴), wie sie auch schon früher angenommen wurden⁴). Gegenüber der zuerst als Polymerisation beschriebenen Aggregation nimmt Vortr. jetzt an, daß es sich um Assoziationen auf Grund elektrostatischer Feldkräfte handelt.

H. BEHRENS, München: Zur Kenntnis der Bildungsweisen von Carbonylmetallaten in flüssigem Ammoniak⁵.

Die qualitativ beschriebenen Reduktionen der reinen Metallcarbonyle des Eisens und Kobalts durch Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem NH_3 ^{6a}) wurden durch Bestimmung der gebildeten Carbonylmetallate $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2-}$, der ver-

³) Vgl. auch diese Ztschr. 64, 620 [1952]; 67, 475 [1955].

⁴) Vgl. a. Chem. Techn. Sonderheft 7932, 19; diese Ztschr. 64, 84 [1952].

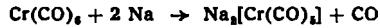
⁵) „Kondensation“ hier: Polymerisation unter Protonenaustritt. In den älteren Referaten wurde diesbezgl. einfach von „Anlagerung“ gesprochen.

⁶) Aufs. Ber.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

^a) H. Behrens, Z. Naturforsch. 7b, 321 [1952].

brauchten Alkalimetallmengen sowie der bei den Reaktionen freiwerdenden Gase quantitativ verfolgt. Der bei fast allen Umsetzungen gefundene Wasserstoff ist auf eine durch die entstandenen Carbonylmetallate katalysierte Alkaliamidbildung zurückzuführen, was einen entspr. Mehrverbrauch an Alkalimetall zur Folge hat. Bei denjenigen Metallcarbonylen, bei denen die Zahl der CO-Gruppen im Carbonyl größer ist als im betreffenden Carbonylmetallat (z. B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$), wird nur ein kleiner Teil des bei der Reduktion entbundenen Kohlenoxyds gasförmig frei, da der überwiegende Teil zu Alkalikohlenoxyd-Verbindungen gebunden wird.

Die Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Alkalimetalle, z. B. gemäß



ermöglichte erstmalig die Darstellung der gelben, in flüssigem NH_3 leichtlöslichen Alkalialze eines Chromcarbonylwasserstoffs $\text{H}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$. Der Nachweis des festen, leicht flüchtigen, freien Carbonylhydrids konnte durch die Zersetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit Wasser bzw. Säure qualitativ erbracht werden. Leitfähigkeitsmessungen von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in Aceton zeigen, daß ein normaler Elektrolyt vorliegt. In Wasser tritt primär Hydrolyse zu Hydrogencarbonylchromat(-II) ein: $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{H}]^{2-} + \text{OH}^-$, später totale Zersetzung unter Abgabe von H_2 . Das Hydrogencarbonylchromat(-II)-Anion kann jedoch durch komplexe Metallkationen stabilisiert werden. So erhält man bei der Umsetzung einer acetonischen Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit einer wässrigen Ferroin-Lösung die in Wasser schwerlösliche tiefrote Verbindung $[\text{Fe}(\text{o-phth.})_3][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{H}]_2$.

E. BAYER, Heidelberg/Sieboldingen: Magnetochemische Untersuchungen an Koordinationsverbindungen des Vanadiums und Eisens.

Bei den aus Hämovanadin (I)⁷) und aus Disulfato-salicylaldehydäthylendiimin(sad)-vanadin(III)-säure (II) durch Luftoxydation erhaltenen grünen und mittels Peroxyd gewonnenen blauen Oxydationsprodukten⁸) kann die Wertigkeit des Zentralatoms analytisch nicht sicher festgelegt werden. Magnetische Messungen gemeinsam mit K. H. Haussler ergaben, daß grünes und blaues (I) 4-wertiges Vanadium enthalten, während das Metall im grünen Oxydationsprodukt von (II) 4-wertig [Oxo-sad-vanadin(IV)], im blauen dagegen 5-wertig ist [Dihydroxo-sad-vanadin(V)-hydrogensulfat]. Der Unterschied des blauen gegenüber dem grünen (I) ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die 6. freie Koordinationsstelle an der Vanadyl-Gruppierung mit Protein besetzt ist.

Das magnetische Moment von Eisen(III)-Komplexen neutraler, aliphatischer Aminosäuren ähnelt mit $\mu_{\text{eff}} = 4,2$ Bohrschen Magnetonen (bei 22 °C) dem des Eisen(III)-proteides Ferritin. In beiden Fällen kommen danach 3 ungepaarte Elektronen auf 1 Atom Eisen. Dies spricht nach der Theorie von Pauling dafür, daß die, gemeinsam mit H.-J. Bielig⁹), analytisch festgestellten 4 Liganden, durch dsp^2 -Bastardbindungen mit dem Zentralatom verbunden, die Ecken eines Planquadrates besetzen. Während bei dem Neutralkomplex Ferritin das magnetische Moment mit abnehmender Temperatur auf einen Wert von 4,2 Bohrschen Magnetonen steigt, der bei ca. -70 °C erreicht wird, nimmt das magnetische Moment der synthetischen kationischen Aminosäure-eisen(III)-Komplexe mit höheren Temperaturen zu und erreicht bei etwa 0 °C den gleichen Wert von 4,2 Bohrschen Magnetonen.

B. REUTER und **H. W. LEVI**, Berlin-Charlottenburg: Über die Konstitution des Ti_2SO_4 .

Ti_2SO_4 wurde von A. v. Hippel und Mitarbeitern¹⁰) als Oxydationsprodukt des Ti_2S bei 250° bzw. 350 °C gefunden. Vortr. haben Ti_2SO_4 in größerer Reinheit aus Ti_2O und $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im äquimolekularen Gemisch bei 250 °C im Vakuum erhalten. Zu den reinsten Produkten gelangt man durch Tempern eines Gemisches von Ti_2O und Ti_2S_2 im Molverhältnis 1:2 bei 250 °C im Vakuum.

Das je nach Herstellung graugrüne bis zitronengelbe Ti_2SO_4 wird durch Wasser nach 3 $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = \text{Ti}_2\text{S} + 2 \text{Ti}_2\text{SO}_4$ zerlegt; bei hohen Temperaturen zerfällt es im Vakuum nach 2 $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = \text{Ti}_2\text{S} + \text{Ti}_2\text{SO}_4$. Gegen O_2 ist Ti_2SO_4 bei Zimmertemperatur vollkommen beständig, während es bei 250 °C langsam zu Ti_2SO_4 oxydiert wird.

Kristallstrukturbestimmung ergab ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit $a = 10,85 \text{ \AA}$, Dichte 7,37 und 12 Formeleinheiten Ti_2SO_4 in der Elementarzelle. Die Parameter der 24 Ti wurden bestimmt, dagegen konnte die Lage der O- und S-Atome nicht mit Sicherheit festgelegt werden, da die Streuintensität dieser Atome im Verhältnis zu der des Ti zu gering ist.

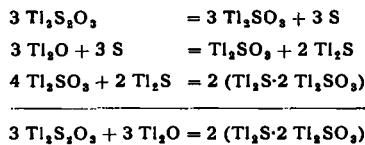
⁷) Vgl. diese Ztschr. 66, 614 [1954].

⁸) H.-J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 580, 135 [1953]. H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano u. L. Wirth, Pubbl. Staz. Zool. Napoli 25, 26 [1953].

⁹) H.-J. Bielig u. E. Bayer, Naturwissenschaften 42, 125 [1955].

¹⁰) A. v. Hippel u. Mitarb., J. chem. Physics 14, 355 [1946].

Am wahrscheinlichsten ist die Konstitution $Tl_2S \cdot 2Tl_2SO_3$. Hierfür sprechen die Bildung aus Tl_2S und Tl_2SO_3 und der Zerfall in diese Komponenten beim Behandeln mit Wasser. Auch ist eine weitgehend ähnliche Silber-Verbindung bereits von Stamm*) beschrieben worden. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung lassen sich ebenfalls mit dieser Deutung vereinbaren. Für die Bildung aus Tl_2O und $Tl_2S_2O_3$ wurde folgender Reaktionsmechanismus aufgestellt, dessen Einzelreaktionen sämtlich verifiziert werden konnten:



A. KNAPPWOST, Tübingen: Zur Struktur der Schmelzen von einigen intermetallischen Verbindungen mit negativem Volumensprung beim Schmelzen.

Bei den unter Volumenkontraktion schmelzenden Stoffen wirkt sich ein beim Schmelzen auftretender negativer Druck ähnlich aus wie der Orientierungsdruck beim Schmelzen normaler Stoffe, so daß der Schmelzpunkt scharf bleibt. Es wurde ein Verbleiben von Restaggregaten in der Schmelze vermutet, die als sich reversibel bildende Aggregationen kurzer Lebensdauer aufgefaßt werden.

Die Schmelzen von Mg_2Pb und Mg_2Sn wurden auf die Existenz solcher Aggregationen untersucht. Aus Enthalpie-Messungen lassen sich im Rahmen der bisher erreichten Genauigkeit keine Anhaltspunkte für stärkere Anomalien der Molwärme entnehmen. Die thermodynamische Auswertung von Aktivitätsisothermen erscheint noch verfrüht. Immerhin sind die auch bei höheren Temperaturen noch bemerkbaren starken Abweichungen von der Raoult'schen Geraden bemerkenswert. Auf den Viscositätsisothermen in den Systemen $MgPb$ und $MgSn$ treten deutliche Maxima, etwa bei den Zusammensetzungen Mg_2Pb bzw. Mg_2Sn , auf, die auch bei Berücksichtigung der verschiedenen Liquidustemperaturen der Legierungen die Existenz von Restaggregaten in der Schmelze nahelegen. Gegen die Annahme verwackelter Gitterreste und damit gegen die Erklärung des Zustandekommens dieser Viscositätsverhöhung durch quasisuspendierte Teilchen im Sinne der Einstein'schen Gleichung spricht die kurze Lebensdauer der Aggregate. Dagegen läßt sich die Viscositätsverhöhung durch die Behindernng des Sprunges eines sprunghaften Ions in ein Loch durch das Langziehen elektrischer Feldlinien erklären. Gute Aussichten zur Ermittlung der Konzentration der Restaggregate, die wahrscheinlich in der Form Mg_2Pb bzw. Mg_2Sn vorliegen, wofür magnetische Messungen sprechen, scheint der elektrische Widerstand zu bieten, für den mittels der Kraftmethode des Vortr. überraschenderweise negative Temperaturkoeffizienten gefunden wurden.

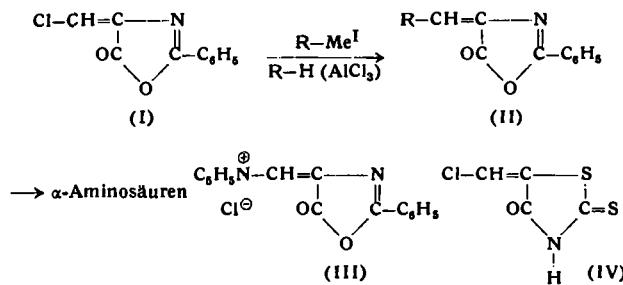
H. BEHRINGER, München: Synthesen mit vinylogen Säurechloriden.

4-Chlormethen-2-phenyloxazolon-5 (I), aus Hippursäure und Orthoameisenester über die Äthoxy- und Oxymethylen-Verbindung leicht zugänglich, geht, als vinyloges Säurechlorid, C-C-Kondensationen verschiedener Art ein. Aus Phenylcadmium, Indolyl-, 5- bzw. 7-Methoxy-indolylmagnesiumbromid lassen sich in sehr guten Ausbeuten, die, auch nach Erlenmeyer aus den entspr. Aldehyden und Hippursäure erhältlichen, Azlactone (II) unmittelbar gewinnen. Pyrrole mit freier α -Stellung und Polyphenole reagieren mit I im selben Sinne; auch hier sind die Ausbeuten nahezu quantitativ. Einen breiten Anwendungsbereich erlangt diese neue Azlacton-Synthese dadurch, daß I auch der Friedel-Craftschen Reaktion unterliegt, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt werden konnte. Die Ausbeuten liegen hierbei, selbst mit Halogenbenzolen, durchweg über 90 % d.Th. I bildet schließlich mit Pyridin ein quartäres Salz (III), mit dessen Hilfe der Methylen-phenyloxazolon-Rest bei O,N-Diacyl-dioxindolen in die 3-Stellung des Oxindol-Systems eingeführt werden kann, was im Hinblick auf eine Synthese des 2,3-Dioxindolyl-alanins untersucht wurde.

Durch alkalische Aufspaltung und katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel bei Zimmertemperatur lassen sich heute aus den Azlactonen in ergiebiger und schonender Weise die N-Benzoyl-aminosäuren und daraus die α -Aminosäuren selbst gewinnen (z. B. Tryptophan in 75 proz. Ausbeute aus Indol).

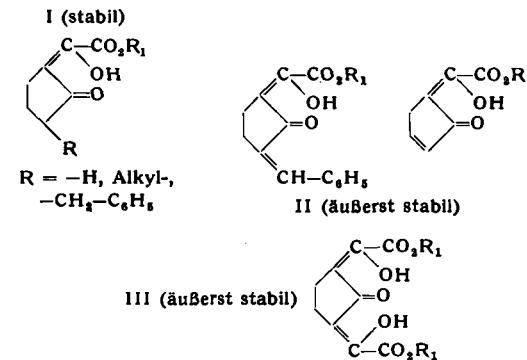
Auch das I strukturell sehr ähnliche 4-Chlormethylen-rhodanin (IV), das aus Rhodanin mit Ameisenester über die Oxymethylen-Verbindung mit Thionylchlorid darstellbar ist, geht die Friedel-Craftsche Reaktion ein. Die entstehenden Arylidene-rhodanine

können in bekannter Weise u. a. in α -Mercaptosäuren oder α -Aminosäuren übergeführt werden.



ROLAND MAYER, Leipzig: Zur Struktur einiger thermostabiler Oxaloester des 5- und 6-Ringsystems.

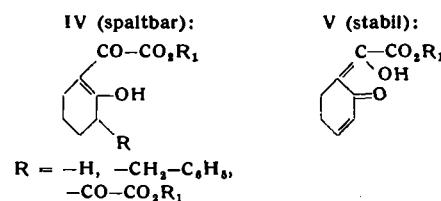
Normalerweise decarbonylieren Oxaloester beim Erhitzen in einem radikalischen Zerfall. Es ließ sich zeigen, daß die überraschend thermostabilen Oxaloester des Cyclopentanons nicht am Ringcarbonyl, sondern am Carbonyl der Oxalogruppe enolisieren, so daß hier eine radikalische CO-Abspaltung unmöglich ist (I). Eine zusätzliche Doppelbindung in Nachbarschaft zum Ringcarbonyl erhöht die Thermostabilität (II). Demzufolge ist auch das Dioxalo-cyclopentanon (III) äußerst stabil.



Der 5-Ring setzt einer Doppelbindungsverlegung in den Ring (etwa durch Enolierung) einen derartigen Widerstand entgegen, daß bei einer Konkurrenzreaktion die Enolbildung stets außerhalb des Ringes eintritt.

Dieses „eingefrorene“ Keto-Enol-Gleichgewicht ermöglicht eine präparative Verwertung der nicht spaltbaren Oxaloester; so kann das Oxalo-cyclopentanon (I) unter Erhalt des Ringcarbonyls glatt zu Cyclopentanon-o-essiger hydratiert werden.

Im Gegensatz dazu enolisierten Oxaloester des Cyclohexanons am Ringcarbonyl. Sie unterliegen dem normalen Gleichgewicht und spalten beim Erwärmen Kohlenmonoxyd ab (IV).



Ist jedoch schon eine Doppelbindung innerhalb des 6-Ringes vorhanden, enolisiert aus Spannungsgründen in Analogie zum 5-Ring nicht das Ringcarbonyl des 6-Ringes, sondern es bildet sich eine semicyclische Doppelbindung aus (V). Derartige 6-Ring-Verbindungen sind stabil.

K. HAFNER, Mülheim-Ruhr: Neue Azulensynthesen (ohne Dehydrierung)**).

E. BUCHTA, Erlangen: Die Synthese des 5,6-Dimethyl-4,7,8,9-tetrahydro-indan-on-(1) und des 8-Oxymethyl- $\Delta^4,9$ -tetrahydro-indan-on-(5).

Synthese des 5,6-Dimethyl-4,7,8,9-tetrahydro-indan-on-(1) (I): γ -Brom-crotonsäure-methylester und 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) addieren sich zum 3,4-Dimethyl-6-brommethyl- Δ^9 -tetrahydrobenzoësäure-methylester, der nach Kondensation mit Na-Malonsäure-dimethylester, Verseifung und Decarboxylierung die 3,4-Dimethyl-6-propionsäure- Δ^9 -tetrahydro-benzoësäure gibt, welche

**) Vgl. diese Ztschr. 67, 301 [1955].

*) H. Stamm, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 2212 [1938].

nach *Blanc* zum flüssigen I cyclisiert wird. I liegt als ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form vor, was durch Bildung zweier Semicarbazone von verschiedenem Zersetzungspunkt und verschiedener Löslichkeit bewiesen wurde.

Auch die unter viel milderden Bedingungen ausgeführte Kondensation des 3,4-Dimethyl-6-propionsäureäthylester- Δ^4 -tetrahydrobenzoësäure-äthylester nach *Dieckmann* mit anschließender Keton-Spaltung liefert das gleiche Isomerengemisch.

Synthese des 8-Oxymethyl- Δ^4 , Δ^5 -tetrahydro-indan-on-(5) (II): Durch Michael-Addition von Methyl-vinyl-keton an Cyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester entsteht 2-Carbäthoxy-2-(3'-oxo-butyl)-cyclopentanon-(1), welches unter Wasserabspaltung in das 8-Carbäthoxy- Δ^4 , Δ^5 -tetrahydro-indan-on-(5) übergeht. Dieser ungesättigte bicyclische Ketoester wird durch Umsetzung mit Äthylenglykol in das Äthlenketal übergeführt, das mit LiAlH₄ den Ketalkohol liefert. Durch Umketalisierung mit wasserfreiem Aceton und katalytischen Mengen p-Toluolsulfinsäure entsteht aus dem Ketalkohol das flüssige II, welches ein rotes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Fp 188–189 °C liefert.

H.-W. WANZLICK, Berlin-Charlottenburg: *Synthesen mit Cyclopentenon*.

Cyclopenten-(1)-on-(3), das aus 2-Chlor-cyclopentanon durch Umsatz mit adipinsaurem Kalium gewonnen wird, ist sehr reaktionsfreudig. Die Anlagerung von p-Toluolsulfinsäure führt zu einem Sulfon, das bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden Verbindungen vom Typ des 3,5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-ons-(4)¹¹ liefert. Die Konfigurationen einiger so erhältlicher Dibenzalketone wurden bestimmt. So hat z. B. das p,p'-Difluor-trienon *trans*-, das entspr. Dienon dagegen *cis-trans*-Konfiguration. Über das Cyclopentenon-p-tolylhydroxylamin-Addukt wird ein Nitron mit auffallenden Eigenschaften erhalten. Die Struktur dieses Nitrons, dessen Hydrolyse zum Cyclopentandion-(1,3) nur schwer gelingt, wurde diskutiert. Cyclopentenon, das im alkalischen Milieu schnell polymerisiert, kann unter milden Bedingungen dimerisiert werden.

A. MONDON, Kiel: *Synthetische Arbeiten in der Isosqualenreihe*.

Bei der Cyclisierung des Isosqualens ist die Bildung eines tetracyclischen Ringsystems vom Typus der Steroide zu erwarten. Unter dem Einfluß von Säuren entsteht ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe, die jedoch schwer voneinander zu trennen sind. Die Versuchsbedingungen werden übersichtlicher, wenn zu der Cyclisierungreaktion das 22,23-Dihydro-isosqualen herangezogen wird. Bei diesem Kohlenwasserstoff ist von den 6 Doppelbindungen des Isosqualens eine endständige Doppelbindung hydriert, dadurch wird erreicht, daß die Ringbildung nur noch an einem Kettenende einsetzen kann.

Die Synthese der neuen Verbindung wurde entspr. der Synthese des Isosqualens mit der Grignard-Verbindung des Dihydro-bis-homogeranylboromids und Farnesylaceton ausgeführt. Aus dem tertiären Alkohol entsteht bei der Wasserabspaltung der flüssige Kohlenwasserstoff C₃₀H₅₂, der durch zwei gut kristallisierende, isomere Pentahydrochloride charakterisiert werden kann.

am 8. Juni 1955

V. ZANKER, München: *Über das photochemische Verhalten der Acridin-Farbstoffe bei tiefen Temperaturen*.

Bei der Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften von Acridin-Farbstoffen bei tiefen Temperaturen im glasartigen Zustand zeigt sich, daß neben bzw. nach einem reversiblen photochemischen Prozeß ein anderer abläuft, der irreversibel ist und der zu einem vollständigen Zerfall der Farbstoffmolekel führt.

Der primäre Prozeß besteht in den reversiblen photochemischen Besetzung des Singulett-Triplett-Gleichgewichtszustands im *Lewisschen* Sinne, der sekundäre in einer durch nachfolgende Lichtabsorption im Strahlungsfeld bedingten Anregung der Triplettmolekel, die durch die weitere Energieaufnahme sehr instabil und zersfallsfreudig wird.

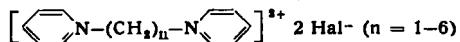
Durch lichtelektrische Messungen wurden an einer größeren Zahl von 3,6-Diamino- und 3,6-Bis-dimethylamino-substituierten Acridin-Farbstoffen mehrere Triplettanregungszustände nachgewiesen und die prozentuale Singulett-Triplett-Besetzung im photochemischen Gleichgewicht bestimmt. Die Geschwindigkeit des photochemischen Zerfalls steht im direkten Zusammenhang mit der im Strahlungsfeld erreichten Besetzung des Phosphoreszenzzustandes und allgemein sind die Diamino-substituierten Farbstoffe instabiler als die der Bis-dimethylamino-substituierten Orangereihe.

¹¹) Vgl. *H.-W. Wanzlick, G. Gottmer u. H. Milz*, Chem. Ber. 88, 72 [1955].

Aus den Tieftemperaturuntersuchungen ist zu entnehmen, daß – bei Ausschaltung jeglicher Konkurrenzprozesse – die geringe photochemische Beständigkeit der Acridin-Farbstoffe durch die im Strahlungsfeld erreichte, relativ hohe Besetzungswahrscheinlichkeit des biradikalischen Triplettzustandes und der besonderen Instabilität seiner höheren Anregungsstufen zu erklären ist.

H.-J. NITZSCHKE, Berlin-Charlottenburg: *Über Bis-pyridiniumsalze und ihre photochemischen Eigenschaften*.

Pyridiniumsalze wurden als chemische Sensibilisatoren photographischen Emulsionen zugesetzt¹²); ihre Wirkung wurde mit ihrer Oberflächenaktivität erklärt. Nun sind kurzketige Alkan- ω,ω' -bispypyridiniumhalogenide der Zusammensetzung



dargestellt worden, die kaum oberflächenaktiv sind. Sie bewirken bei Verwendung von Hydrochinon-Entwicklern eine Beschleunigung der Entwicklung, und zwar unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette. Da Hydrochinon mit den Bispypyridiniumsalzen in alkalischer Lösung leicht oxydable Addukte bildet und in Gegenwart von Aminen die Oxydation von Hydrochinon unter erhöhtem Sauerstoff-Verbrauch bei unbekannten Nebenreaktionen verläuft¹³), wird die Beschleunigung der Entwicklung durch Vergrößerung des Reduktionspotentials infolge der Bildung eines anderen Reduktionsmittels verursacht werden. Es gelingt die Darstellung einiger Monopyridiniumsalze vom Typ



die auch chemisch sensibilisierend wirken, allerdings wesentlich schwächer als die Bispypyridinium-Verbindungen. Ihre Bildung wird durch kurze Reaktionszeit und niedrige Temperaturen bei äquimolekularer Umsetzung der Reaktionspartner begünstigt. Aus den Methan-dihalogen-Verbindungen und den 1,5-Dihalogenpentanen konnten keine Monopyridiniumsalze erhalten werden; bei den Dichloralkanen wurde nur aus 1,6-Dichlorhexan ein Monopyridiniumsalz erhalten. Bromoform gibt mit Pyridin kein Quartärsalz.

H. CHOMSE, WOLFGANG HOFFMANN u. F. SEIDEL, Berlin: *Thermische Eigenschaften von Organo-Phosphoren* (vorgetr. von *H. Chomse*).

Eigene Untersuchungen hatten ergeben, daß der Emissionsvorgang bei Organo-Phosphoren mit anorganischem Grundmaterial eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist. Bei Borsäure-Uranin-Phosphoren genügt beispielsweise eine Temperaturerhöhung um 5 °C im Bereich zwischen 15 und 30 °C, um eine deutliche Verminderung der Phosphoreszenzintensität hervorzurufen, so daß sich der erwärmte Teil als dunklerer, ein kälterer Teil als hellerer Bezirk auf der Oberfläche des Phosphors scharf abzeichnet. Dieser Effekt wurde bereits dazu benutzt, um schwach erwärmte Gegenstände nur auf Grund ihrer höheren Temperatur sichtbar zu machen. Hierzu wurden geeignete Organo-Phosphore auf Kunststoff- oder Papierunterlagen aufgetragen und der abzubildende, ca. 30–35 °C warme Gegenstand (Zahnrad, Schraubennutter) mit einem derartigen Leuchtschirm bedeckt. Während des Abklingvorganges des angeregten Phosphors zeichnet sich der Gegenstand ab. In ähnlicher Weise gelang es auch, die Intensitätsverteilung in einem stehenden Ultraschallfeld sichtbar zu machen, da sich die Intensitätsunterschiede im Leuchtschirm in Wärmeunterschiede verwandeln.

Die anschließenden Untersuchungen erstreckten sich auf Messungen der spektralen Verteilung der Lumineszenz-Emission in Abhängigkeit von Grundmaterial, Aktivator und Temperatur sowie auf Anwendungen zur Erkennung von Oberflächenstrukturen, Sichtbarmachung von an sich nicht sichtbaren Gegenständen im Sinne einer Art Röntgendiffraktion, Erkennung von Strömungsvorgängen und Untersuchung von Wärmeleitfähigkeiten und -kapazitäten verschiedener Substanzen bzw. Körper.

Es können z. B. in einem Umschlag aus schwarzem Papier verborgene Gegenstände sichtbar gemacht werden. Auch die Beschaffenheit der Oberfläche von unsichtbaren Körpern läßt sich erkenneuen, z. B. im Modellversuch die Prägung einer Münze. Gleichfalls gelingt es leicht, bei einer elektr. Heizplatte die nicht sichtbaren Windungen des Heizdrähtes zu erkennen. Auch die Wärmeverteilung an Gefäßen, Kühlern, Reflektoren läßt sich optisch darstellen. Alle von den Phosphoren wiedergegebenen Bilder lassen sich photographisch festhalten. Da die Phosphore schnell und mit geringem Energieaufwand darstellbar sind, dürfte eine praktische Verwendung im Bereich des Möglichen liegen.

¹²) *Lottermoser u. Steudel*, Kolloid-Z. 82, 319 [1938]; 83, 37 [1938].

¹³) *Harger*, J. Amer. chem. Soc. 46, 2538 [1924].

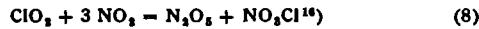
H. MARTIN und TH. JACOBSEN, Kiel: *Über die Bildung von NO_3Cl bei Reaktionen zwischen Chlordioxyd und Oxyden des Stickstoffs.*

Chlordioxyd reagiert mit NO extrem schnell¹⁴⁾, dagegen mit $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ sowie N_2O_5 mit bequem messbarer Geschwindigkeit¹⁵⁾. Im System NO/ClO_2 beginnt die Reaktion mit dem bimolekularen Prozeß (4), dessen Geschwindigkeitskonstante nach Versuchen mit Korthum¹⁴⁾ bei 0 °C einen Wert $k_4 \geq 180 \text{ Torr}^{-1}\text{min}^{-1}$ besitzt.

Im System $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4/\text{ClO}_2$, das zuerst gemeinsam mit Storjohann¹⁵⁾ untersucht wurde, verschwindet ClO_2 infolge der dem experimentell gefundenen Zeitgesetz

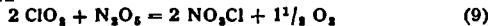
$$-\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k_5[\text{NO}_2][\text{ClO}_2] \quad (7)$$

mit $k_5 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}^{-1}\text{min}^{-1}$ (0 °C) gehorgenden Reaktion (5), an die sich die schnellen Folgereaktionen (–1) und nach neueren Ergebnissen (6) anschließen. Der manometrisch messbare Bruttovorgang

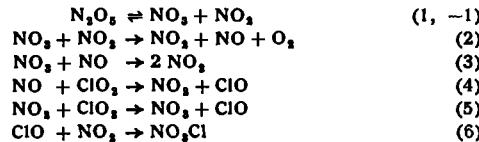


führt zur Bildung des bisher nicht beobachteten Nitrooxychlorids, NO_2Cl .

Mit N_2O_5 reagiert ClO_2 nicht unmittelbar. Die Bruttoreaktion, die sich (bei Anwendung stöchiometrischer Gemische) sehr angenähert durch



darstellen lässt, kommt vielmehr durch die Reaktionen des ClO_2 mit den N_2O_4 -Zerfallsprodukten¹⁷⁾ NO und NO_2 gemäß (4) und (5) zustande. Gegen denkbare Reaktionen von ClO_2 mit NO_3 sprechen experimentelle und theoretische Gründe. Reaktionsschema:



Wenn (3) vernachlässigt werden darf, solange die ClO_2 -Konzentration nicht unter einen Mindestwert absinkt, ergibt sich ein für $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4/\text{ClO}_2$ und $\text{N}_2\text{O}_5/\text{ClO}_2$ gemeinsam gültiger Geschwindigkeitsausdruck:

$$-\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k'[\text{N}_2\text{O}_5] + k''[\text{NO}_2][\text{ClO}_2], \quad (10)$$

wo $k' = k_1 k_4 / (k_{-1} + k_2)$ und $k'' = k_5 (1 + k_4 / (k_{-1} + k_2))$ ist. Setzt man $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0$, d. i. die Anfangsbedingung für das System $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4/\text{ClO}_2$, so erhält man unter Berücksichtigung von $k_{-1} \gg k_2$ den für dieses System empirisch gefundenen Ausdruck (7).

Die Verbindung NO_2Cl konnte aus den Reaktionsgemischen der Systeme $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4/\text{ClO}_2$ und $\text{N}_2\text{O}_5/\text{ClO}_2$ isoliert werden. Durch Zersetzen bei 150 bis 200 °C wurde das Verhältnis $\text{NO}_2:\text{O}_2:\text{Cl}_2$ wie 2:1:1 gefunden. Der Schmelzpunkt wurde zu –107 °C, der Siedepunkt unter Atmosphärendruck durch Extrapolation von Dampfdruckwerten zu etwa + 18 °C bestimmt.

H. MARTIN und E. KÖHNLEIN, Kiel: *Die Gasreaktion $\text{NOCl} + \text{ClO}_2$.*

Mischt man reines Nitrosylchlorid mit Chlordioxyd im Quarzgefäß bei 0 °C und Gesamtdrucken um 100 Torr, so deutet zunächst nichts auf einen chemischen Umsatz hin. Nach ungefähr 1 h erkennt man am Absinken der Extinktion und des Druckes den Beginn einer Reaktion, deren Geschwindigkeit autokatalytisch wächst. Es handelt sich um die Bruttoreaktion



Ist NOCl im Überschuss zugegen, so nähert sich die Reaktion mit fast unverminderter Geschwindigkeit ihrem durch Erschöpfung an ClO_2 bedingten Ende. Der plötzliche Abbruch beim Verbrauch des einen Partners ist bemerkenswert, zumal eine homogene Gasreaktion vorliegt. Fügt man den Ausgangsstoffen Stickstoffdioxyd zu, so verschwindet die Induktionsperiode und die Reaktion beginnt mit um so größerer Geschwindigkeit, je mehr NO_2 zugesetzt ist. Zusätze von Chlor und Nitrylchlorid beeinflussen den Reaktionsablauf nicht.

Aus Versuchsreihen, in denen die Anfangskonzentrationen von NO_2 , ClO_2 , NOCl variiert wurden, resultiert näherungsweise die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k[\text{NOCl}][\text{NO}_2]$$

¹⁴⁾ Dissert. K. Korthum, Kiel 1953.

¹⁵⁾ Dissert. A. Storjohann, Kiel 1953.

¹⁶⁾ Die früher angenommene Bildung von NO_2Cl neben N_2O_5 (s. diese Ztschr. 66, 146 [1954]) hat sich nicht bestätigt.

¹⁷⁾ Über den N_2O_4 -Zerfall s. H. S. Johnston, J. Amer. chem. Soc. 73, 4542 [1951], dort weitere Literatur.

mit $k = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}\text{min}^{-1}$ bei 0 °C. Die Reaktion ist also nullter Ordnung mit Bezug auf ClO_2 . Ihr Verlauf läßt sich durch einen Kettenmechanismus mit dem Vorgang $\text{NO}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{ClO}$ als Startreaktion deuten.

ANNELORE PFLUGMACHER, Aachen: *Über das Bromtrioxyd.*

Während aus Brom und Sauerstoff in der Glimmentladung unterhalb von –40 °C das eigelbe BrO_3 entsteht, bildet sich bei sonst gleichen Bedingungen zwischen –10° und + 10 °C ein weißes Bromoxyd der Zusammensetzung Br_2O_3 . Es ist bei seiner Bildungstemperatur nur in Gegenwart von Ozon beständig. Unterhalb –70 °C läßt es sich unverändert aufbewahren. Mit Wasser gibt Br_2O_3 eine Lösung, die das Brom nur als Bromat-Ion enthält. Dieselben Eigenschaften zeigt auch das von B. Lewis und H. J. Schumacher 1928 beschriebene $(\text{Br}_2\text{O}_3)_n$. Zur Prüfung der beiden weißen Bromoxyde wurde auch das vermeintliche Br_3O_3 hergestellt und analysiert. Hierbei ergab sich das Verhältnis von Brom: Sauerstoff = 1:3, wonach dem Lewis-Schumacherschen Oxyd ebenfalls die Formel Br_2O_3 zukommt. Eine Molgewichtsbestimmung der Verbindung ist nicht möglich. In Analogie zum Chlor wird man aber dem Oxyd die Formel Br_2O_3 zuerteilen.

R. SAUER, Berlin: *Die Produkte der thermischen Entwässerung der H_3PO_4 .*¹⁸⁾

E. THILO und D. HEINZ, Berlin: *Hydrolyse von Phosphortrichlorid*¹⁹⁾.

INGEBORG SCHULZ, Berlin: *Über einige neue Phosphorsäure-Verbindungen des 6wertigen Wolframs und Molybdäns.*

Es wurden neue Molybdän- und Wolfram-Phosphorsäure-Verbindungen mit einem $\text{Mo}(\text{W})/\text{P}$ -Verhältnis < 3:1 beschrieben.

Aus dem binären System $\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ wurden sowohl durch Tempern von Molybdän-Phosphorsäure-Gläsern als auch auf anderem Wege zwei kristalline Verbindungen mit den stöchiometrischen Zusammensetzungen 1 $\text{MoO}_3\text{P}_2\text{O}_5$ und 2 $\text{MoO}_2\text{P}_2\text{O}_5$ rein dargestellt. Von der letzteren Verbindung wurden 2 Modifikationen erhalten. Es handelt sich bei ihr um ein Pyrophosphat. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß es sich bei der Verbindung 1 $\text{MoO}_3\text{P}_2\text{O}_5$ eventuell um ein Molybdänyl-polyphosphat mit langkettigen PO_3^{2-} -Anionen handelt.

Aus dem binären System $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ wurden zwei, den Molybdän-Verbindungen analog zusammengesetzte, kristalline Verbindungen, nämlich 1 $\text{WO}_3\text{P}_2\text{O}_5$ und 2 $\text{WO}_3\text{P}_2\text{O}_5$ rein erhalten. Tempern von $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ -Gläsern ergab nur 2 $\text{WO}_3\text{P}_2\text{O}_5$.

Wie Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen, sind die beiden binären $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbindungen nicht isomorph mit den analog zusammengesetzten Molybdän-Verbindungen.

Aus dem System $\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ wurde eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung 2 $\text{MoO}_3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Sie kann als kristallwasserhaltiges, saures Molybdänyl-orthophosphat aufgefaßt werden und geht bei der vollständigen Entwässerung in 2 $\text{MoO}_3\text{P}_2\text{O}_5$ über.

E. STEGER, Dresden: *Vergleich zwischen der ramanspektroskopischen und röntgenographischen Strukturbestimmung an Beispielen aus der Chemie der kondensierten Phosphate*²⁰⁾.

H. KREBS mit K. H. MÜLLER, I. PAKULLA und G. ZÜRN, Bonn: *Über den Hittorfischen Phosphor und kristallisiertes Polyphosphide* (vorgetr. von H. Krebs).

Der Hittorfische Phosphor kristallisiert monoklin (Raumgruppe P_c oder P^4_c ; $a = 9,25$, $b = 9,15$, $c = 22,56 \text{ kX}$, $\beta = 73,8^\circ$) mit 84 Atomen in der Elementarzelle. Aus dem makroskopischen Verhalten und den röntgenographischen Ergebnissen ließ sich ein Strukturmodell entwickeln, welches zwar nicht bewiesen ist, aber viele Eigenschaften des Hittorfischen Phosphors widerspiegelt. Danach sind die Strukturelemente P_2 , P_3 (ähnlich As_3S_4) und P_5 -Gruppen, die sich kettenartig verknüpfen. Durch kreuzweise Überlagerung solcher Ketten entstehen dann Schichten, die ihrerseits durch van der Waalsche Kräfte zusammengehalten werden.

Aus weißem Phosphor und Legierungen des Bleis mit wenig Hg, Cd, Zn, Ag, K, Na oder Li erhält man gut kristallisierte Polyphosphide, deren Isolierung in reinem Zustand schwierig ist.

1.) CdP_4 , monoklin, Raumgruppe $\text{P}_{2/1}c$, $a = 5,26$; $b = 5,68$; $c = 7,64 \text{ kX}$; $\beta = 80^\circ 32'$ mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Eine Fourier-Projektion ergab ein Koordinationsgitter, jedes Cd ist verzerrt oktaedertörmig von 6 P umgeben und jedes P verzerrt tetraedertörmig von 3 P und 1 Cd oder 2 P und 2 Cd.

¹⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 409 [1955].

¹⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 410 [1955].

²⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 408 [1955].

2.) MePbP_{14} mit $\text{Me} = \text{Zn, Cd, Hg}$, rhombische, gegen Oxydationsmittel relativ beständige, schwarze Nadeln mit ausgesprochener Faserspaltbarkeit. Wahrscheinliche Raumgruppen sind Pbn und Pbnm mit 4 Molekülen in der Elementarzelle²¹⁾.

	a	b	c
HgPbP_{14} ...	10,69	12,77	9,91
CdPbP_{14}	10,71	12,80	9,91
ZnPbP_{14}	10,55	12,69	9,85
$\text{Ag}_x\text{Pb}_y\text{P}_z$..	10,77	12,92	16,39

Die analytische Zusammensetzung des $\text{Ag-Pb-Polyphosphids}$ ist noch ungewiß.

3.) $\text{K}_x\text{Pb}_y\text{P}_z$ Atomverhältnis ungefähr 2:1:12. Metallisch glänzende, tetragonale Nadeln, die gegen verd. Säuren relativ beständig sind. $a = 13,07 \text{ kX}$; $c = 15,95 \text{ kX}$.

4.) NaP_x . Rote anscheinend tetragonale Nadeln ($a = 14,24$; $c = 14,70 \text{ kX}$), die gegen Wasser sowie verd. Säuren und Laugen kurze Zeit beständig sind. Eine in roten Nadeln kristallisierende Kalium-Verbindung konnte ebenfalls erhalten werden.

Kristallisierte Alkalipolyphosphide hohen Phosphor-Gehaltes bilden sich auch bei langanhaltendem Erhitzen von Alkali mit elementarem Phosphor.

K. DIALE R, Hannover: Zur Prüfung von Voraussagen über das hydrodynamische Verhalten gelöster Fadenmoleküle.

Kein Referat eingegangen.

G. REHAGE und E. JENCKEL, Aachen: Volumeneffekte in niedrig- und hochmolekularen Nichteletrolyt-Lösungen (vorgetr. von G. Rehage).

Es wird eine Übersicht über die in niedrigmolekularen Nichteletrolyt-Lösungen auftretenden Volumeneffekte gegeben. Einige allgemeine Regeln über den Konzentrationsverlauf der Zusatzvolumina niedrig-molekularer binärer Systeme werden aufgestellt. Es wird über Messungen der Zusatzvolumina von Polystyrol-Lösungen (Lösungsmittel: Toluol, Malonester und Chlorbenzol) im gesamten Konzentrationsbereich berichtet und gezeigt, daß die für niedrigmolekulare Lösungen geltenden Regeln auch auf hochmolekulare Lösungen anwendbar sind. Hochpolymere Nichteletrolyt-Gemische unterscheiden sich demnach nur graduell, aber nicht prinzipiell von den niedrigmolekularen Nichteletrolyt-Lösungen. Eine qualitative molekulare Deutung der in Nichteletrolyt-Lösungen auftretenden Volumeneffekte wird versucht.

E. BLASIUS (teilweise mit H. Pittack), Berlin-Charlottenburg: Untersuchung der Kapillareigenschaften verschieden vernetzter Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis in Bezug auf ihre Verwendung als „Ionensieb“.

In neuerer Zeit gelangen Trennungen unterschiedlich großer Ionen mit Ionen austauschern, wobei die sterische Hinderung gegenüber großen Ionen, hervorgerufen durch die Poren der Austauscher, ausgenutzt wird. Um die Grenzen dieser Methodik näher festzulegen, wurden die Kapillareigenschaften stark basischer Anionenaustauscher untersucht. Dieses geschah mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen (aufgenommen an Präparaten des Vortr. von Dr. A. M. D'Ans), durch Bestimmung der Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe, sowie der Beladungskapazitäten für verschiedene große Ionen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad, Beladungszustand und der Korngröße.

Bei Permutit ES mit normalem Vernetzungsgrad wird im entzöllenen Zustand bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen eine micellare Struktur sichtbar. Mit dem Hexachloro-Komplex des Pt beladen zeigen sich nach Reduktion Wolken von Metallaggregaten im schwammigen Grundmaterial.

Die Be- und Entwässerungsisothermen der untersuchten Austauscher bilden typische Hysteresisschleifen, was ihre kapillare Struktur beweist. Unterschiede zur Kieselsäure sind: Die Entwässerungskurven münden nicht in den Auffeuchtungsast ein. Es tritt kein ausgeprägt geradliniger Abchnitt des Entwässerungsastes auf, was für eine Heterokapillarität der Harze spricht. Bei kleineren Dampfdrücken enthalten die Austauscher mehr Wasser. Zur besseren graphischen Darstellung der Ergebnisse wurden nach formaler Anwendung der Kelvin-Gleichung Porenradienverteilungsfunktionen ermittelt. Bei Erhöhung der Vernetzung sowie bei Beladung mit Ionen, die eine geringere Quellung verursachen, verschieben sich die Maxima der Porenradienver-

²¹⁾ H. Krebs, I. Pakulla u. G. Zarn, Z. anorg. allg. Chem. 278, 274 [1955].

teilungsfunktionen zu kleineren Werten. Im Gegensatz zur Kieselsäure bildet sich ein Minimum aus. Diese Erscheinung wird dem Hydratwasser des Beladungsions zugeschrieben. Bei Berechnung ergeben sich als Durchschnittswert für Cl^- 2,5 und für NO_3^- 1,5 Moleküle H_2O je aktive Gruppe.

Somit ist eine höhere Selektivität der Austauscher nur dann zu erwarten, wenn ihr Vernetzungsgrad und der Unterschied der Radien der zu trennenden hydratisierten Ionen groß ist. Ein verhältnismäßig grobes Austauschekorn und eine hohe Ladung des austrennenden Ions begünstigen ein Nichteindringen.

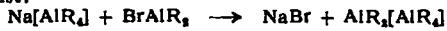
Nach dem genannten Prinzip wurde eine Trennung kleiner Mengen Mo und W ausgearbeitet, bei der die leichte Bildung des verhältnismäßig großen Borowolframat-Ions ausgenutzt wird.

E. BONITZ, Mülheim/Ruhr: Elektrochemie in unpolaren Lösungsmitteln.

Nach neueren Untersuchungen²²⁾ sind Aluminium-alkyle im Sinne von G. Jander wasserähnliche Verbindungen, die dissociieren können:

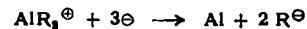


Daher ist:



als neutralisationanaloge Reaktion zu verstehen. Das Natrium-aluminiumtetraalkyl bildet dabei die basenanaloge und das Di-alkyl-aluminiumhalogenid die säurenanaloge Verbindung.

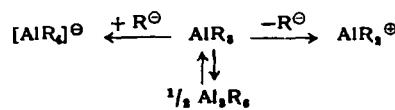
Aluminium-alkyle solvolyseren eine Anzahl stark polaren Verbindungen (z. B. Alkalimetall-Alkyle, -Hydride und -Halogenide). Die dadurch gebildeten Verbindungen sind ($R \geq \text{C}_2\text{H}_5$) in Kohlenwasserstoffen löslich und zeigen darin Leitfähigkeiten bis $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}/\text{cm}$. Es werden zwei Arten von Elektrolytlösungen gebildet: I. ohne und II. mit freiem Aluminiumalkyl. Elektrolytlösungen I. Art ergeben bei polarographischer Untersuchung (Kathode: Pt-Spitze, Anode: Pt-Blech) einen Knick in der kathodischen Strom-Spannungskurve, der durch Erreichen des Abscheidungspotentials der Alkalimetall-Kationen verursacht wird. In Elektrolytlösungen II. Art erhält man zwei Knicke. Unter 400 mV werden z. B. AlR_x^\ominus und über 700 mV Na^\oplus -Ionen reduziert. Die Vorgänge an der Kathode sind weitgehend reversibel. Al-Abscheidung an der Kathode:



Zur polarographischen Untersuchung metallorganischer Verbindungen in Kohlenwasserstoff-Lösungen sind Alkalimetall-aluminium-tetraalkyl-Verbindungen ($\text{Me}[\text{AlR}_x]$) als Leitsalze allgemein anwendbar.

Reine Aluminium-alkyle zeigen in Kohlenwasserstoffen gelöst Leitfähigkeiten um $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}/\text{cm}$. In diesen Lösungen ist das Aluminiumalkyl z. B. mit Äthern oder Pyridinbasen konduktometrisch titrierbar²³⁾. Allgemein sind Reaktionen von Acceptorverbindungen wie LiR , BeR_2 , BR_3 , AlR_2 , X_2AlR ($\text{X} = \text{Halogen}$) u. a. mit neutralen Donatorverbindungen wie tert. Aminen, Pyridinbasen u. a. in Form konduktometrischer Titrationen messbar, wenn Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder auch Benzol als Lösungsmittel verwendet werden.

Die elektronentheoretische Deutung von Reaktionen aluminiumorganischer Verbindungen, die in flüssiger Phase verlaufen, wird auf Grund der Meßergebnisse möglich:



So werden die Komplexbildungen mit Neutralbasen im wesentlichen vom Dimerisationsgleichgewicht der Aluminiumalkyle beherrscht. Eliminierungsreaktionen, bei denen z. B. Olefin gebildet wird, gehen bevorzugt vom $[\text{AlR}_x]^\ominus$ aus. Das außerordentlich elektronenaffine AlR_x^\oplus vermag anscheinend unmittelbar mit beweglichen Elektronen von Doppelbindungssystemen zu reagieren.

Die Untersuchungen dürfen als Beispiele für die allgemeine Anwendung elektrochemischer Meßverfahren auf elektrolytische Dissoziationsvorgänge in protonenfreien Kohlenwasserstofflösungen angesehen werden.

HARALD SCHÄFER, Münster: Chemische Transportreaktionen und ihre Ausnutzung.

Liegt ein auf beiden Seiten geschlossenes Reaktionsrohr in einem Temperaturgefäß und steht im Rohr ein Bodenkörper mit einer Gasphase im Gleichgewicht, so wird in manchen Fällen der Bodenkörper transportiert. Die Verhältnisse entsprechen denen

²²⁾ E. Bonitz, Chem. Ber. 88, 742 [1955].

bei den Glühdrahtreaktionen nach van Arkel-de Boer. Das Reaktionsrohr ist jedoch allgemeiner anwendbar. Für Transportversuche geeignet ist z. B. das Gleichgewicht:



Da die Reaktion endotherm ist, wird der Fe_2O_3 -Bodenkörper bei der höheren Temperatur (z. B. 1000 °C) chloriert und in der kälteren Zone (800 °C) wieder abgeschieden. Diese Transportvorgänge sind ausnutzbar: Man kann Stoffe verflüchtigen und reinigen ($\text{Ti} + \text{J}_2$; $\text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$), Kristalle züchten (Fe_2O_3 , Ni, Si, Cu_2O), die Gasphase als Mineralisator verwenden, um den Gleichgewichtsbodenkörper zu erhalten (NbCl_3). Aber man kann auch neue gasförmige Verbindungen nachweisen (gasförmiges Goldjodid, Borsubchlorid).

Der Transporteffekt lässt sich mit guter Näherung berechnen: Hierbei denkt man sich den Transportvorgang zerlegt in die Gleichgewichtseinstellung bei T_1 , in die Bewegung der Gasphase und in die Gleichgewichtseinstellung bei T_2 . Versuche haben ergeben, daß um 1000 °C und zwischen etwa 1 Torr und 1 at in der Regel die Gasbewegung durch Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Konvektion und Thermodiffusion sind in erster Näherung zu vernachlässigen. Bei Kenntnis der Gleichgewichte ergibt sich mit einer plausiblen Diffusionskonstanten der Transporteffekt. Dies wird durch Transportversuche z. B. mit den Bodenkörpern Si, Ni, Fe gezeigt.

Sind Diffusionskonstante und Reaktionsentropie festgelegt, dann ist der Transporteffekt eine eindeutige Funktion der Reaktionsenthalpie. Man kann daher auch umgekehrt aus Transportversuchen auf die Reaktionsenthalpie schließen. Da sich z. B. Nickel bei 1000/800 °C nicht über das aus spektroskopischen Messungen bekannte Subchlorid NiCl transportieren lässt, muß dessen Bildungsenthalpie größer sein als + 35 Kcal.

K. ALTENBURG, Berlin-Adlershof: Ein graphisches Verfahren zur Bestimmung der kritischen Temperatur aus der Temperaturabhängigkeit anderer physikalischer Eigenschaften²².

Oft ist die Kenntnis der kritischen Temperatur von Interesse, so bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften, sofern sie eine universelle Funktion der reduzierten Temperatur $\Theta = \frac{T}{T_K}$ (T = absolut. Temperatur,

T_K = absolut. krit. Temperatur) sind. Während eine direkte Bestimmung der kritischen Temperatur schwierig und bei vielen höhermolekularen Verbindungen unmöglich ist, ist eine indirekte Bestimmung ausführbar, sofern es für die Substanz Eigenschaften gibt, die dem Gesetz der korrespondierenden Zustände gehorchen, d. h., wenn ein Zusammenhang der Form $\frac{x}{x_0} = f(\Theta)$ besteht. Eine analytische Behandlung ist nur möglich, wenn $f(\Theta)$ als einfacher analytischer Ausdruck darstellbar ist.

Graphisch lässt sich das Problem stets folgendermaßen lösen. Durch Streckung der Funktion $f(\Theta)$ in der x-Richtung um den Faktor P_2 und in der y-Richtung um den Faktor P_1 erhält man zwei sich überschneidende Kurvenscharen. Aus den experimentell bestimmten Werten (z. B. Dichte, Schallgeschwindigkeit, Verdampfungswärme oder Oberflächenspannung) x_1 und x_2 bei den Temperaturen T_1 und T_2 bestimmt man die Verhältnisse $\frac{x_1}{x_0} = P_1$ und $\frac{T_1}{T_K} = P_2$. Der Schnittpunkt der entspr. Kurven der beiden Kurvenscharen hat dann – wie im einzelnen gezeigt wird – die Koordinaten $x = \frac{T_1}{T_K}$ und $y = \frac{x_1}{x_0}$, aus denen man mittels der Werte von T_1 und x_1 die kritische Temperatur und x_0 berechnen kann. Das Verfahren wird auf die Berechnung der kritischen Temperatur aus der Dichte angewandt, wobei sich bei einer größeren Zahl organischer Verbindungen ein durchschnittlicher Fehler von 1,5 % ergibt.

H. BRANDT und F. LANGERS, Göttingen: Neuere Methoden der Laboratoriumsdestillation (Extraktive Destillation).

Zur Fraktionierung von Vielstoffgemischen, deren einzelne Komponenten relativ nahe beieinander sieden, aber in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, sind Füllkörperkolonnen am geeignetesten. Die Trenneffekte sind durch die verwendete Packung bedingt. Ein neu entwickelter Dampfteiler für diskontinuierliche Abnahme wurde als neues Hilfsmittel gezeigt.

Zur Destillation kleiner Substanzmengen im Unterdruckgebiet ist eine Ringspaltkolonne mit rotierendem Innenzylinder anzuwenden. Ein neuer Typ mit Einbauten im Ringspalt ist entwickelt worden. Stoffgemische, deren Siedepunkte so nahe beieinander liegen, daß ihre Trennung eine große Anzahl von theoretischen Böden erfordern würde, lassen sich am günstigsten durch eine extraktive

²²) Erscheint ausführlich in Chem.-Techn.

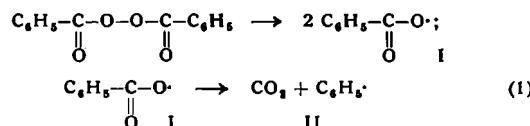
Destillation trennen. Dazu ist jedoch eine größere Substanzmenge erforderlich. Die Auffindung eines geeigneten Schleppers ist das Hauptproblem. Eine neue Apparatur mit kontinuierlicher Arbeitsweise ermöglicht die Rückgewinnung des Schleppers. Durch Hintereinanderschalten der Kolonnen werden die Nachteile von Kolonnen großer Bauhöhe (hoher Staudruck, großer Platzbedarf) vermieden.

H. SACKMANN, Halle/S.: Die Erstarrungsgleichgewichte im System $\text{CCl}_4-\text{SiCl}_4$.

Als Musterbeispiel für das Erstarren binärer flüssiger Mischphasen aus relativ tiefschmelzenden, weitgehend unpolaren Komponenten, deren konstituierende Moleküle einfachste Gestalt besitzen, dürfen die Tetrachlorid-Systeme der IV. Gruppe des Periodensystems dienen. Die experimentelle Untersuchung an den Feuchtigkeitsempfindlichen Systemen, nämlich die Methode der thermischen Analyse und die den Besonderheiten der genannten Stoffsysteme anzupassende mikroskopische Untersuchung, wird am System $\text{CCl}_4-\text{SiCl}_4$ gezeigt. Mit der mikroskopischen Beobachtung wird der zeitliche Verlauf der Erstarrungsvorgänge unmittelbar verfolgt und mit den Ergebnissen der thermischen Analyse verglichen. Es zeigt sich u. a. erneut, daß bei der mikroskopischen Beobachtung Verzögerungen der Keimbildungsvorgänge betont in Erscheinung treten und dadurch das Auftreten thermodynamisch instabiler Zustände gefördert wird. Insgesamt wird für das behandelte System völlige Mischoberkeit im flüssigen Zustand und Mischarkeit im festen Zustand auf den beiden Seiten mit höheren Gehalten an SiCl_4 bzw. CCl_4 und bei mittleren Gehalten Unlöslichkeit gefunden.

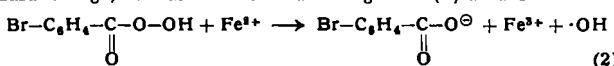
ROLF SCHULZ, Mainz: Identifizierung von freien Radikalen durch Endgruppenuntersuchungen an Polymerisaten.

Bei der Radikalkettenpolymerisation bestimmter Vinyl-Verbindungen (z. B. Styrol und Vinylacetat) werden die auslösenden Radikale als Endgruppen in die Makromoleküle eingebaut. Wenn die Start-Radikale in geeigneter Weise (z. B. durch Br, ^{14}C usw.) markiert sind, kann die Anzahl der Endgruppen pro Makromolekel bestimmt werden. Aus der Bindungsart der Endgruppen lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur der auslösenden Radikale und ihre Bildungsweise ziehen. Bei der thermischen Zersetzung von Benzoylperoxyd ist mit der Bildung von zwei verschiedenen Radikalen zu rechnen:



Wird die Polymerisation von Styrol oder Vinylacetat mit Br-Benzoylperoxyd bei 50 °C ausgelöst, so enthalten die entstehenden Polymeren Brom; die Brom-markierten Endgruppen lassen sich durch Verseifung abspalten. Daraus ist zu schließen, daß der Kettenstart nur durch die Radikale I eintritt. Bei 100 °C treten auch die Radikale II auf; denn in den so erhaltenen Polymeren ist ein Teil der Endgruppen gegen Hydrolyse beständig. Auch bei der Redox-Reaktion zwischen Br-Benzoyl-peroxyd/Fe-Benzoat/Benzoin werden Perbenzoyl-Radikale gebildet ($\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \end{array} \cdot$); denn die Endgruppen lassen sich durch Verseifung abspalten. Die entstehenden alkoholischen Endgruppen können sowohl durch Umsetzung mit Dichlor-phenylisocyanat als auch durch Ultrarotspektroskopie nachgewiesen werden.

Bei der Redox-Reaktion zwischen Br-Benzopersäure/Fe-Benzoat/Benzoin erhält man Polymere, in denen sich OH-Endgruppen, aber keine Brom-markierten Endgruppen nachweisen lassen; daraus folgt, daß die Redox-Reaktion gemäß (2) abläuft:



Bei Anwendung von Brom-cumolhydroperoxyd als Komponente eines Fe-Redox-Systems enthalten die Polymeren Brom-markierte Endgruppen, woraus auf die Bildung von Brom-cumoloxy-Radikalen geschlossen wird.

RUDOLF KAISER, Leipzig: Studien über die Oxydation langketiger primärer n-Alkohole unter den Bedingungen der technischen Paraffinoxidation.

Primäre langketige n-Alkohole wurden in Anlehnung an die technischen Bedingungen der Paraffinoxidation mit Luft oxydiert. Die Reaktion wurde analytisch und kinetisch durch Säulen-chromatographie, elektrophoretische und eluierende Papier-chromatographie und durch spez. Kennzahlen quantitativ verfolgt.

Es zeigt sich, daß die Oxydation des Alkohols bei solchen Bedingungen über Hydroperoxyde zur zugehörigen gleichlangen n-Fettsäure führt, diese aber einem raschen oxydativen Abbau zu kürzeren n-Fettsäuren unterliegt. Die kürzeren n-Fettsäuren entstehen zum Teil erst nach einer alkalischen Spaltung der Reaktionsprodukte. Die Natur dieser Säuren und auch die bei den sekundären Säureoxydation auftretenden neutralen Oxydationsprodukte wurden erkannt und gestatteten es, einen den Gesamtlauf erklärenden Reaktionsmechanismus aufzustellen. Die Ergebnisse stützen die von E. Leibnitz, W. Hager, G. Heinze, W. Herrmann, R. Kaiser, O. Mittelstaedt, H. Moll und H. Schlieff im J. prakt. Chemie (Nr. 5/6 1955) veröffentlichten Arbeiten zur Frage der Paraffinoxidation.

Aussprache:

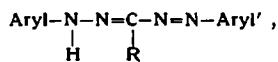
W. Langenbeck: Die Versuche des Vortr. stehen nicht im Widerspruch zu früheren Ergebnissen von W. Langenbeck und W. Pritzkow über die Autoxydation der Fettalkohole. Damals wurde festgestellt, daß die primäre Hydroxyl-Gruppe nicht wesentlich rascher oxydiert wird als die Paraffin-Kette der Fettalkohole. Dagegen erhielt W. Pritzkow bei der Autoxydation des n-Heptans alle bei statistischem Angriff zu erwartenden Carbonsäuren und Ketone. Für einen vorzugsweise endständigen Angriff ergaben sich keine Anhaltspunkte. — F. Asinger: Bei so geringen Umsätzen bei der Paraffin-Oxydation kann es zur anfänglich bevorzugten Bildung der Fettsäure mit gleicher C-Zahl kommen, dadurch daß die intermedial entstehenden primären Hydroperoxyde über den Aldehyd sofort in Fettsäure verwandelt werden. Hingegen reagieren die sekundären Hydroperoxyde und die daraus resultierenden Ketone wahrscheinlich wesentlich langsamer.

H. ZAHN und R. KRZIKALLA, Heidelberg: Neue Oligoester der Terephthalsäure mit Glykol²⁴⁾.

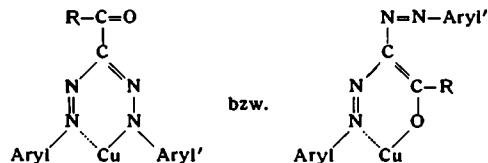
D. JERCHEL, Mainz: Cyclische Formazane²⁵⁾.

B. HIRSCH, Dresden: Anorganisch-Organische Metallkomplex-Verbindungen, insbes. aus Formazyl-Verbindungen und Derivaten des Malondialdehyds.

Aus Formazanen folgenden Typs:



in denen $\text{R} = -\text{CO}-\text{CH}_3$ bzw. $-\text{COC}_2\text{H}_5$ ist, wurden die Komplexsalze des Ni, Cu und Co dargestellt. In den dunkelgrünen Ni-Salzen und in den olivgrünen Co-Salzen bindet ein Metallion zwei Moleküle Formazyl-Verbindung. Bei den Cu^{II}-Salzen verbindet sich ein Cu-Ion mit einer Formazan-Molekül. Durch einen Teil der Formazyl-Verbindung wird das Cu^{II} zum Cu^I reduziert. Wahrscheinliche Strukturen:

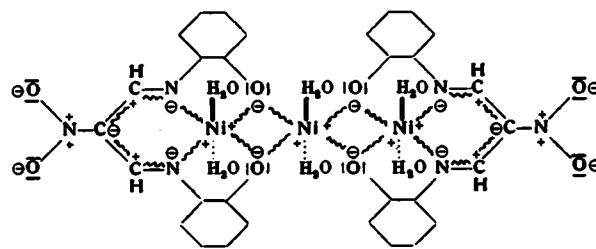


Einführung einer $-\text{OH}$ bzw. $-\text{COOH}$ -Gruppe in α -Stellung zur Azo-Gruppe gibt Metallsalze, die aus einem α -kondensierten Fünf- bzw. Sechsring bestehen. Analoge Verbindungen wurden bereits von Wizinger und Mitarbeitern beschrieben. Bemerkenswert ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, Moleküle mit einsamen Elektronenpaaren, z. B. NH₃, sehr fest zu binden. Cu-Salze sind zudem noch in der Lage, an Stelle von NH₃ eine Molekül Essigsäure zu binden.

Aus Verbindungen, die in α -Stellung zur Azo-Gruppe in einem Phenyl-Kern eine Alkoxy-Gruppe tragen, werden mit Cu^{II}-Salzen Komplexsalze gebildet, in denen zwei Moleküle Formazyl-Verbindung an der Komplexbildung beteiligt sind. Sie enthalten, je nach Substituenten am Phenyl-Kern, meist eine bzw. zwei Moleküle Essigsäure sehr fest gebunden. Bei $\text{R} = -\text{COC}_2\text{H}_5$ bilden sich aus Cu^{II}-Salz im wesentlichen Komplexe, die aus einer Molekül Formazylester, einem Cu^I-Atom und einer Molekül Essigsäure bestehen. Die entspr. Ni- und Co-Salze sind fast ausnahmslos sehr gut aus Alkohol kristallisierende Verbindungen.

Werden die beiden, dem mittelständigen C-Atom einer Formazyl-Verbindung benachbarten N-Atome durch Methin-Gruppen ersetzt und ist $\text{R} = -\text{NO}_2$, so gelangt man zu Derivaten des Nitromalondialdehyds. Wird dessen Na-Salz mit solchen Aminen, die in α -Stellung zur Amino-Gruppe komplexbildende Gruppen, z. B. die OH-Gruppe, tragen, umgesetzt, so werden gelbe Nitro-trimethin-Farbstoffe erhalten, die — in wäßrigem Alkohol gelöst —

bei Zugabe von Ni-Salzlösung sofort ein sehr stabiles ziegelrotes Komplexsalz bilden. Angenommene Struktur:



Co- und Cu-Salze geben ähnliche Verbindungen.

W. RUSKE, Berlin: 4-Fluor-3,2',4'-trinitroazobenzol, ein neues Reagenz zur kolorimetrischen und papierchromatographischen Bestimmung von Aminosäuren.

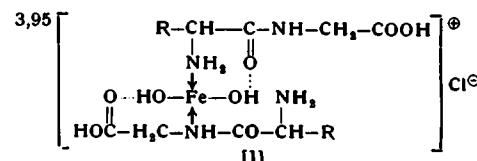
Die Sangerschen 2,4-Dinitrophenyl-aminoäuren zeigen gewisse, in ihrer hellgelben Farbe liegende Nachteile bei papierchromatographischen und kolorimetrischen Bestimmungen. Wir versuchten daher, das 4-Fluor-1,3-dinitrobenzol (I) durch 4-Fluor-3-nitroazobenzol (II) oder 4-Fluor-3,2',4'-trinitroazobenzol (III) zu ersetzen. II erhielten wir in glatter Reaktion durch Kondensation von Nitrosobenzol mit 4-Fluor-3-nitroanilin (IV) in Eisessig, III analog unter Verwendung von 2,4-Dinitronitrosobenzol und IV. II reagiert jedoch bei Zimmertemperatur in wäßrig-acetonischer Lösung und Gegenwart von NaHCO₃ mit Aminoäuren nur äußerst schwer; gute Ausbeuten werden erst beim Kochen in Gegenwart von K₂CO₃ erzielt. III hingegen reagiert ebenso glatt wie I bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von NaHCO₃ mit Aminoäuren und Humanalbumin, wobei die substituierten Aminoäuren in sehr guten Ausbeuten als orangefarbene bis rote Produkte erhalten werden. Die kolorimetrische Bestimmung von Verdünnungsreihen der DNP- und Trinitroazobenzol-Derivate des Glykolkolle und der α -Aminocapronsäure zeigt, daß die mit III dargestellten Derivate für die Bestimmung kleiner Mengen wesentlich günstigere Eichkurven als die DNP-Derivate ergeben und die Nachweisempfindlichkeit um rund zwei Zehnerpotenzen gesteigert wird. Auch papierchromatographisch lassen sich die neuen Derivate gut trennen. Sie sind jedoch unter den Bedingungen der salzauren Proteinhydrolyse nicht beständig, da hierbei die Azo-Gruppierung unter Bildung von 2,4-Dinitroanilin aufgespalten wird; die Aminoäure wird bei dieser Hydrolyse nicht zurückgehalten.

F. RUNGE, Halle/S.: Disulfimide als Reagens auf organische Stickstoffbasen.

Disulfimide haben die allgemeine Konstitution $(\text{R}-\text{SO}_2)_2\text{NH}$ und sind starke Säuren. Als solche bilden sie mit organischen Basen Salze, die in Wasser, Alkohol, Aceton oder Äther unlöslich sind und ausgezeichnet kristallisieren. Zum Unterschied gegen Pikrate, von denen es ja auch welche von Kohlenwasserstoffen und Phenolen gibt, sind hier gefahrlos Schmelzpunkte und Elementaranalysen möglich. Ein besonders brauchbares Reagens liegt in dem Diphenyl-disulfimid vor. Die verschiedenen Amin-Salze sind noch unlöslicher, wenn in den Phenyl-Gruppen Substitution durch Chlor, durch Nitro- oder Alkyl-Gruppen stattgefunden hat. Charakterisieren lassen sich aliphatische, aromatische und heterocyclische Amine. Interessante Möglichkeiten ergeben sich in der Chemie der Alkaloide und Aminoäuren. Eine praktische Anwendung findet sich in der Identifizierung und Gehaltsbestimmung von Arzneimitteln. Die Herausarbeitung von Aminen aus Teerölen usw. mit Hilfe von Disulfimidem befindet sich in Arbeit.

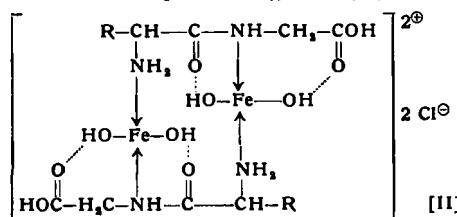
H.-J. BIELIG, Heidelberg/Freiburg/Br.: Koordinationsverbindungen des Eisens mit Aminoäuren und Peptiden²⁶⁾.

In Dipeptide, wie Leucylglycin, läßt sich Eisen(III) stufenweise einlagern. Es entstehen mit FeCl_3 in wäßriger Lösung neben einander Butanol-lösliches Dihydroxy-dileucylglycinoeisen(III)-chlorid [I] und methanol-lösliches Dileucylglycino-bis-(dihydroxy-eisen(III))-dichlorid [II].



²⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 108 [1955].
²⁵⁾ Vgl. Chem. Ber. 88, 1284 [1955].

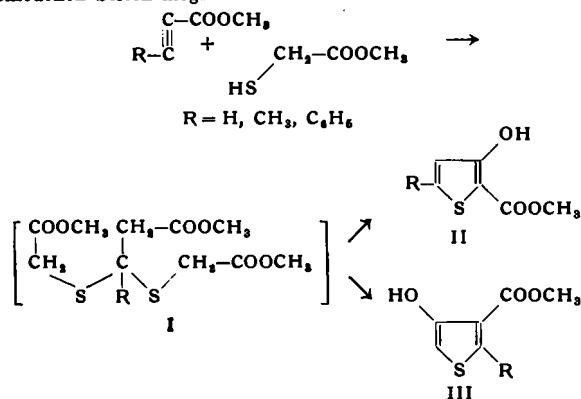
Nach seinen Eigenschaften, insbes. demselben Fe:N-Verhältnis und der gleichen magnetischen Suszeptibilität, erweist sich Ferritin²⁷), das sich aus Apoferritin²⁸), Eisen(II)-ammoniumsulfat



und Luftsauerstoff in Bicarbonat-CO₂-Puffer (pH 7,4-7,6) synthetisieren läßt²⁹) und die FeOOH-Gruppierung enthält³⁰), ebenfalls als Eisen(III)-Komplex.

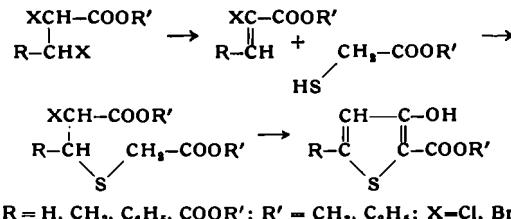
H. FIESSELMANN, Erlangen: Über Oxythiophen-carbonsäureester.

3-Oxythiophen-2-carbonsäureester lassen sich aus Acetylen-carbonsäureestern und Thioglykolsäureester mit Natriumalkoholat herstellen. Dabei erfolgt zunächst Anlagerung und dann sofortiger Ringschluß³¹). Wie Vortr. fand, entstehen aber neben den erwarteten 3-Oxythiophen-2-carbonsäureestern auch die isomeren 3-Oxythiophen-4-carbonsäureester. Es wird angenommen, daß zunächst eine doppelte Anlagerung an die 3fach-Bindung stattfindet und dann erst der Ringschluß unter Abspaltung eines Mols Thioglykolsäureester eintritt. Dieser ist dann nach zwei verschiedenen Seiten möglich.



Auch I selbst, das leicht aus Acetylen-carbonsäureester und Thioglykolsäureester mit Piperidin erhalten werden kann, liefert mit Alkoholat in Benzol dieselben isomeren Oxythiophen-carbonsäureester (II und III). Beim Acetylen-dicarbonsäureester verlaufen Anlagerung und Ringschluß überraschend leicht bereits mit alkoholischer bzw. wäßriger Kalilauge in der Kälte. Hier wird nur der 3-Oxythiophen-2,5-dicarbonsäureester erhalten.

Zu 3-Oxythiophen-2-carbonsäureestern gelangt man ferner sehr leicht, wenn man von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern ausgeht, diese in die Dihalogenverbindungen überführt, mit alkoholischer Kalilauge 1 Mol Halogenwasserstoff abspaltet und dann Thioglykolsäureester und weitere alkoholische Lauge einwirken läßt. Unter Anlagerung, Ringschluß und Abspaltung eines weiteren Mols Halogenwasserstoff entsteht das Thiophen-Ringsystem.



H. BAGANZ, Berlin-Charlottenburg: Reaktionen der 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthane mit o-Phenyldiamin.

Die Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-diethoxyäthan mit o-Phenyldiamin in Alkohol ergibt 2-Diethoxymethyl-benzimidazol, dessen Bildung unter Mitwirkung des Alkohols verläuft. Durch Verseifung der Acetal-Gruppe wurde Benzimidazol-2-

²⁷) Übersicht bei S. Granick, Physiol. Rev. 31, 489 [1951].

²⁸) S. Granick u. L. Michaelis, J. biol. Chemistry 147, 91 [1943].

²⁹) H.-J. Bielig u. E. Bayer, Naturwissenschaften 42, 125 [1955].

³⁰) R. Kuhn, N. A. Sørensen u. L. Birkhofer, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 823 [1940].

³¹) H. Fiesseleman u. P. Schipprak, Chem. Ber. 87, 835 [1954]; dieselben u. L. Zeitler, ebenda 87, 841 [1954].

aldehyd erhalten. Wurde die Kondensation von 1,2-Dichlor-1,2-diethoxyäthan mit o-Phenyldiamin in Äther ausgeführt, so konnten äquivalente Mengen Chinoxalin, 2-Diethoxymethyl-benzimidazol und Oxchinolin isoliert werden.

W. RIED, Frankfurt/Main: Über aromatische und heterocyclische o-Dialdehyde.

α -Phthalaldehyd und Naphthalin-dialdehyd-(2,3) sind die einzigen bisher bekannten aromatischen o-Dialdehyde; heterocyclische o-Dialdehyde sind noch unbekannt. Es gelang, die Synthese des Naphthalin-dialdehydes-(2,3) wesentlich zu verbessern. 2,3-Dimethyl-naphthalin wird nach Wohl-Ziegler mit N-Brom-succinimid und Benzoylperoxyd zu 2,3-Di-(dibrommethyl)-naphthalin umgesetzt, das nach dem Verseifen mit Kaliumoxalat den Dialdehyd in guter Ausbeute liefert.

Der Naphthalin-dialdehyd-(1,2) konnte so nicht erhalten werden. Die Bromierung liefert nur ein Monobrom-methyl-dibrommethyl-naphthalin, wobei wahrscheinlich die Dibrommethyl-Gruppe in 2-Stellung steht.

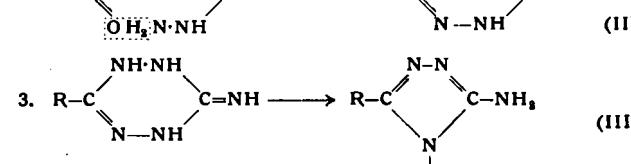
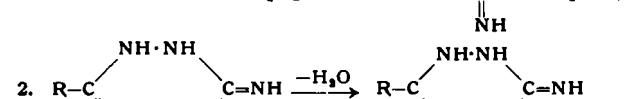
Analoge Bromierungen beim Durol führten je nach Versuchsbedingungen zu verschiedenen hoch bromierten Produkten; das gesuchte 1,2,4,5-Tetra-(dibrommethyl)-benzol befand sich darunter. Das nach Kukla erhaltene 1,2,4,5-Tetra-(chloromethyl)-benzol wurde in 1,2,4,5-Tetra-(oxy-methyl)-benzol umgewandelt, dessen Selenigsäureester bei der thermischen Spaltung geringe Mengen des Benzol-tetraaldehydes-(1,2,4,5) lieferte.

Nach F. Weygand wurden durch Reduktion der Bis-N-methylanilide der Pyridin-2,3-dicarbonsäure, der Pyridin-3,4-dicarbonsäure und der Chinolin-2,3-dicarbonsäure mit LiAlH₄ die entsprechenden Dialdehyde erhalten und als 2,4-Dinitrophenylhydrazone charakterisiert.

Die Darstellung des Thionaphthen-2,3-dialdehydes gelang aus Thionaphthen durch Chlormethylierung über das 2,3-Di(chloromethyl)-thionaphthen auf dem von F. Kröhnke gefundenen Weg, der hier zum ersten Male einen o-Dialdehyd in nennenswerter Ausbeute liefert. Die o-Dialdehyde wurden zum Aufbau vielgliedriger Ringsysteme benutzt.

H. GEHLEN, Potsdam: Über die Einwirkung von Hydrazin auf N^3 -Cyanhydrizide.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf N^3 -Cyanhydrizide in der Siedehitze entstehen in guter Ausbeute Derivate von 4,5-Diamino-1,2,4-triazolen. Die Reaktion verläuft vermutlich über die in erster Stufe gebildete Anlagerungsverbindung (I), die dann weiter unter Wasserabspaltung in das Diaminotriazol (III) übergeht, wobei wahrscheinlich als Zwischenprodukt ein Derivat des hydrierten Tetrazins (II) entsteht, das sich dann unter Ringverengerung in das Triazol umwandelt:



Die gleichen Verbindungen werden durch Umsetzung von Säurehydraziden mit Semicarbazid sowie von Acylsemicarbaziden mit Hydrazinhydrat erhalten. Die Verbindungen sind in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol leicht löslich und lösen sich vielfach schon in kaltem Wasser reichlich mit neutraler Reaktion; sie bilden mit Mineralsäuren gut kristallisierende Salze.

K.-D. GUNDERMANN, Münster/W.: α -Alkylmercapto-acrylnitrile.

α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrile, die mit guten Ausbeuten aus α -Chlor-acrylnitril und Mercaptanen in Gegenwart von NaOCH₃ dargestellt werden können, spalten in zwei Richtungen HCl ab: 1.) mit Triethylamin allein oder in benzolischer Lösung entstehen die entspr. β -Alkylmercapto-acrylnitrile. 2.) Durch Destillation bei geeigneten Drucken, vor allem aber unter den Bedingungen der Halogenierung (Erwärmen mit KBr in Dimethyl-formamid) erhält man α -Alkylmercapto-acrylnitrile. Die Ausbeuten liegen bei letzterem Verfahren um 70-80 % d. Th.

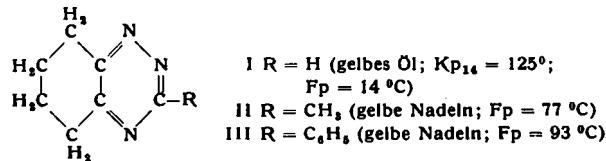
Als Strukturbeweis dient u. a. der Umsatz mit Ammoniak und anschließende Hydrolyse, wodurch aus den α -Alkylmercapto-acrylnitrilen die S-Alkyl-isocysteine entstehen. Zum Unterschied

von den stabilen β -Isomeren ist die neue Verbindungsklasse recht unbeständig. Teilweise gehen die α -Alkylmercapto-acrylnitrile schon beim Stehen bei Raumtemperatur offenbar in niedere Polymere über, aus denen sie jedoch durch Destillation wieder gewonnen werden können. Daneben erleiden sie unter bald einsetzender HCN-Abspaltung weitergehende Umwandlungen.

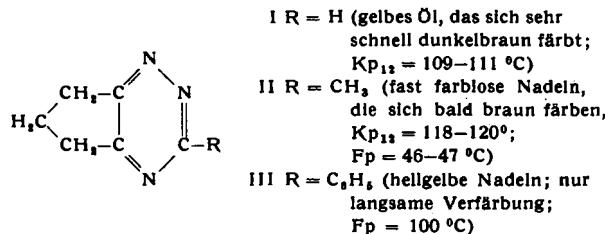
Beim α -Benzylmercapto-acrylnitril entsteht in etwa 50 % Ausbeute ein kristallines Dimeres (kryoskopisch in Benzol und in Dioxan bestimmt), das in reinem Zustand bei 96–98 °C schmilzt. Es zeigt keine Brom-Eisessig-Reaktion und bis zu 60° keine Addition von flüssigem NH₃. Der Mechanismus der unter Umlagerung verlaufenden HCl-Abspaltung aus den α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrilen wird diskutiert.

R. METZE, Berlin: Zur Darstellung alicyclics kondensierter 1,2,4-Triazine.

Nachdem aus Monoacylhydrazenen aliphatischer und gemischt aliphatisch-aromatischer 1,2-Diketone in absolut alkoholischer Lösung mit Ammoniak unter Druck eine Reihe di- und trisubstituierter 1,2,4-Triazine hergestellt worden waren³²⁾, sollte untersucht werden, ob sich diese Synthesemethode auch auf cyclische 1,2-Diketone übertragen ließ. Das Cyclopentandion-(1,2) und das Cyclohexandion-(1,2) lieferten mit Carbonsäurehydraziden jedoch stets nur Bis-acylhydrazone. Für die Umsetzung dieser Bis-acylhydrazone mit Ammoniak unter Druck waren – sofern überhaupt eine Reaktion eintrat – im wesentlichen zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsmöglichkeiten vorauszusehen. Entweder entstand ein kondensiertes System mit einem neungliedrigen Heterocyclycus oder es bildete sich das kondensierte 1,2,4-Triazin. Aus den bei durchschnittlich 160 °C entstandenen Reaktionsgemischen ließen sich nur kondensierte Triazine isolieren.



Für das Auftreten von Verbindungen des anderen Typs konnten bisher noch keine Anhaltspunkte gefunden werden. Die Ausbeuten an Cyclohexano-1,2,4-triazinen (Abkömmlinge eines Triaza-tetrahydronaphthalins) schwankten zwischen 40 und 90 %. Die Ausbeuten an Cyclopentano-1,2,4-triazinen (Abkömmlinge eines Triazahydridens) waren wesentlich schlechter und überstiegen kaum 20–30 %. Sie sind insgesamt luftröhrig, besonders jedoch die lotzteren, die sich rasch dunkelbraun färben. Die Unbeständigkeit nimmt zu von den Phenyl- über die Methyl-Derivate zu den unsubstituierten Stammverbindungen.



Aus den Monoacylhydrazenen des Indandions-(1,2) konnten bisher noch keine kondensierten 1,2,4-Triazine (Abkömmlinge eines Triazafuorens) erhalten werden.

G. KRESZE, Berlin-Charlottenburg: Zum Verlauf der Reaktion aromatischer Nitroso-Verbindungen mit Bisulfit.

Während als Endprodukte der Umsetzung von aromatischen Nitroso-Verbindungen mit Sulfit-Lösungen im allgemeinen Gemische von Phenylsulfaminsäuren und kernsulfonierte Anilinen auftreten, ist der erste Schritt dieser Reaktion in wässrigem Methanol bei pH 4–6 und 15–30 °C eindeutig. Kolorimetrische Messungen zeigten, daß diese Reaktionsstufe zweiter Ordnung ist, als Sulfit-Reagens ist dabei das SO_3^{2-} -Ion anzunehmen. Elektronenacceptor-Gruppen im Nitrosobenzol vergrößern die Reaktionsgeschwindigkeit; für die Reaktionskonstante ρ der Hammett-Gleichung gilt $\rho \sim 2,5$. Produkt dieser Reaktionsstufe ist nicht das „normale“ Bisulfit-Addukt, das farblos sein müßte, sondern ein gelber 1:1-Komplex. Für diesen Komplex wird auf Grund seiner Absorption und seines chemischen Verhaltens eine radikalische Struktur diskutiert, die vor allem auch die glatt verlaufende Kernsulfonierung erklärt, die bei der Weiterreaktion eintritt.

³²⁾ R. Metze, Chem. Ber. 88, 772 [1955].

am 4. Juni 1955

K. STEGEMANN, Berlin-Charlottenburg: Papierchromatographische Verfahren zur Gruppenanalyse bei Kationen-Trennungs-gängen.

Der von West und Mitarbeiter 1953 veröffentlichte Benzoat-Trennungsgang wurde beschrieben. Es war möglich, den Analysengang derart zu erweitern, daß alle Kationen erfaßt werden. Die Abtrennung der Gruppen geschieht nach dem Halbmikroverfahren. Die papierchromatographische Analyse wird aufsteigend in 2-l-Bechergläsern ausgeführt, die dicht durch Glasplatten verschlossen sind. Die für eine Analyse erforderliche Substanzmenge beträgt 100 bis 200 mg.

LEOPOLD WOLF, Leipzig: Abscheidung von Thorium und von Cer in Gegenwart von Lanthan bzw. der übrigen Seltenern durch Komplexbildung.

Die Darstellung zahlreicher neuer Th-Komplexe mit β -Diketonen³³⁾ und Verbindungen verwandter Struktur durch Fällung aus methanolischer NH₃-Lösung wurde durch Anwendung von Urotropin in methanolischer Lösung verbessert und mit sehr gutem Erfolg für die quantitative Abtrennung des Thoriums und des Cers von Lanthan bzw. den übrigen Seltenern verwendet. Bei Gegenwart von Ce³⁺, La³⁺ usw. fällt aus methanolischer Urotropin-Lösung, z. B. mit Dibenzoylmethan, ausgezeichnet kristallisiert und quantitativ der gelbe Thorium-Komplex (pH ~ 4), während der bei der Alkoholyse des Urotropins entstehende Formaldehyd die Oxydation Ce(III) → Ce(IV) verhindert. Nach Vertreiben des Formaldehyds, was zugleich mit einer Oxydation Ce(III) → Ce(IV) verbunden werden kann, fällt alsdann bei Zuführung von NH₃ quantitativ der rubinrote Ce(IV)-Komplex (pH ~ 8), während La usw. in Lösung bleiben. Die letzteren werden mittels methanolischer Oxalsäure gefällt, in der üblichen Weise weiter behandelt und auf Austauschersäulen getrennt.

H. HAHN und **F. BUROW**, Kiel: Über eine konduktometrische Methode zur Bestimmung freier Säuren in Gegenwart von zur Hydrolyse neigenden Metallionen (vorgetr. von H. Hahn).

Der Gehalt an freier Säure läßt sich bei Anwesenheit von zur Hydrolyse neigenden Metallionen durch konduktometrische Titration mit Hilfe eines neuen graphischen Verfahrens der Endpunktsbestimmung mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ ermitteln. Das Verfahren wurde an Hand der Bestimmung freier Schwefelsäure bei Anwesenheit von Titan(IV)-, Chrom(III)- und Eisen(III)-sulfat beschrieben.

H. HAHN und **U. VIOHL**, Kiel: Über eine argentometrische Methode zur Bestimmung von Selen (vorgetr. von U. Viola).

Bei der Reduktion von schwefelsaurer Selen(IV)-Lösungen mit Hydrazinsulfat bei Anwesenheit einer bekannten Menge Silber-Ionen fällt das Selen unter geeigneten Bedingungen quantitativ als Ag₂Se aus. Das überschüssige Silber wird mit Ammoniumrhodanid nach Volhard zurücktitriert. Größere Mengen Tellur stören die Bestimmung des Selens nicht, da es unter den gegebenen Bedingungen nicht als Ag₂Te ausfällt. Die Genauigkeit der Methode ist wegen des für das Selen günstigeren Umrechnungsfaktors größer, als die bei der Bestimmung von Halogen-Ionen nach Volhard erreichte Genauigkeit.

E. KORDES, Bonn: Feinbau und optische Eigenschaften von oxydischen Gläsern.

Die zur Konstitutionsaufklärung vielfach herangezogene Untersuchung von Absorptionspektralen wurde bereits von verschiedenen Forschern auch auf Gläser angewandt, wobei in erster Linie im sichtbaren Licht farbige Gläser Gegenstand der Untersuchungen waren. Vorr. beschäftigte sich dagegen gerade mit farblosen Gläsern und ihrer Lichtdurchlässigkeit vom nahen Ultrarot bis in das nahe Ultraviolett (bis 200 m μ). Untersucht wurden systematisch vorwiegend binäre Glassysteme von SiO₂, B₂O₃ bzw. P₂O₅ mit einem basischen Oxyd M₂O oder MO. Allgemein wurde gefunden, daß Phosphat-Gläser über einen besonders weiten Wellenbereich durchlässig sind. Vergleicht man z. B. die Ultraviolettdurchlässigkeit der Gläser MO·SiO₂, MO·B₂O₃ und MO·P₂O₅ (also mit jeweils 50 Mol % MO), so verschiebt sich die Grenze der Lichtdurchlässigkeit in der angegebenen Reihenfolge weiter nach kürzeren Wellen. Diese Tatsache wird aus dem Feinbau der Gläser erklärt. In derselben Weise werden auch Durchlässigkeitskurven zahlreicher anderer Gläser im Zusammenhang mit ihrem Feinbau besprochen.

BeO verhält sich in oxydischen Gläsern in erster Linie als „Netzwerk-Bildner“, nimmt also am Aufbau des Sauerstoff-Tetraeder-Gerüsts der Gläser Teil. Auf Grund dieser Erkenntnis konnten

³³⁾ Diese Ztschr. 66, 754 [1954]; Chem. Techn. 6, 517 [1954]; J. prakt. Chem. IV, 7, 257 [1955].

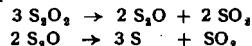
unter Mitverwendung von BeO noch Oxyd-Gemische extremer Zusammensetzung als Gläser erhalten werden, die einen ungewöhnlich niedrigen Gehalt an SiO_2 , B_2O_3 oder P_2O_5 , also an eigentlichen Glasbildnern, besaßen.

U. WANNAGAT, Aachen: Über das Siliciumanalogon des Kristallvioleths.

Das aus $3 \text{LiR} + \text{SiCl}_4$ ($\text{R} = \text{p-}(\text{CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4-$) darstellbare R_3SiCl , das Si-Analogon des Kristallvioleths im Hinblick auf das zentrale C-Atom, wurde in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Kristallviolett verglichen. R_3SiCl ist eine farblose, schön kristallisierende, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Verbindung vom $\text{Fp} 232^\circ\text{C}$. Die Si-Cl-Bindung ist vornehmlich homöopolar wie im SiCl_4 selbst: R_3SiCl läßt sich leicht umsetzen zu R_3SiOH , R_3SiOCH_3 , R_3SiNH_2 . Doppelte Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln, die eine Darstellung von R_3Si^+ -Salzen zum Ziele hatten, führten stets nur zu Zersetzungsprodukten. Messungen der Absorptionsspektren in CHCl_3 zeigen ein starkes Absorptionsmaximum im nahen UV. Das UR-Spektrum für R_3CCl ist mit einer Carbenium-Struktur nicht gut zu vereinbaren; beim R_3SiCl und seinen Derivaten lassen sich die Banden den Schwingungen bekannter Atomgruppierungen zuordnen. Auch die Röntgenspektren von R_3SiCl und R_3CCl sprechen gegen eine Struktur analoge beider Verbindungen. Vom R_3SiOH und R_3SiNH_2 aus sind das Disiloxan $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ bzw. Disilazan $\text{R}_3\text{SiNHSiR}_3$ darstellbar. Die von Combes 1896 durch Oxydation des R_3SiH mit Hg^{2+} angestellten Versuche, zu einem Si-Kristallviolett zu gelangen, ließen sich im wesentlichen bestätigen: sie führen nur bis zum R_3SiOH , als Hauptprodukt der Umsetzung wurde das RHgCl erkannt. Aus den Untersuchungen läßt sich einwandfrei schließen, daß eine Carbenium-Struktur allein im Kristallviolett nicht vorliegen kann. Versuche, ein Kristallviolett auf dem Wege über CJ_4 aufzubauen, führten nur zur Umsetzung $2 \text{CJ}_4 + 6 \text{LiR} \rightarrow \text{C}_2\text{J}_4 + 2 \text{RJ} + 2 \text{LiJ} + 4 \text{LiR}$ anstatt zu $2 \text{R}_3\text{CJ} + 6 \text{LiJ}$. Titanetrachlorid reagierte mit LiR hauptsächlich nach $2 \text{TiCl}_4 + 2 \text{LiR} \rightarrow 2 \text{TiCl}_3 + 2 \text{LiCl} + \text{R}_2$.

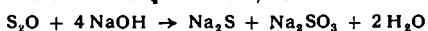
PETER W. SCHENK, Hannover: Zur Chemie der niederen Schwefeloxide.

*A. R. Vasudeva Murthy*³⁴⁾ hat über Versuche berichtet, aus denen er auf die Existenz eines niederen Schwefeloxids der Formel S_2O neben SO bzw. S_2O_2 schließt. Auf die Existenz dieses Oxyds in der Gasphase schließt er aus einer von ihm beim Zerfall beobachteten Dilatation, die von einer Kontraktion gefolgt ist. Diese Beobachtung sei nach

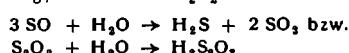


zu deuten. Nach bereits publizierten Versuchen³⁵⁾, die von *Evans* und Mitarbeitern³⁶⁾ bestätigt worden sind, tritt nur Kontraktion, jedoch keine Dilatation ein. Das weitere Argument SO bzw. S_2O_2 müsse mit Lauge nach

2SO bzw. $\text{S}_2\text{O}_2 + 4 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reagieren, und da kein SO_4^{2-} entsteht, verlaufe die Reaktion nach



ist nicht stichhaltig, da SO bzw. S_2O_2 nach



reagiert.

In fester Phase soll nach *Murthy* durch Überleiten eines indifferennten Gasstromes über das orange-rote kondensierte Schwefelmonoxid bei -30°C das „überschüssige“ SO_2 entweichen und der Rückstand dann die Zusammensetzung S_2O haben. An Hand einer Reihe von Versuchen zwischen -90°C bis Zimmertemperatur im Vakuum wird gezeigt, daß es auch bei -90°C möglich ist, erheblich mehr SO_2 aus dem kondensierten Oxyd abzupumpen als *Murthy* bei -30°C fand. Die Zusammensetzung des Rückstands ist schwankend, erreicht aber nicht die Formel S_2O . Ein Stabilitätsbereich für S_2O wird nicht beobachtet. Der Rückstand bildet die bereits früher vom Verf. beschriebenen Polyschwefeloxide.

R. APPEL, Heidelberg: Neuere Ergebnisse aus der Chemie des Schwefeltrioxys.

Bei der Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit höherwertigen Metallchloriden entstehen nach *Hayek*³⁷⁾ die Sulfate bzw. Oxy sulfate der betreffenden Metalle. Diese Salze sind wiederholt^{38, 39)}

³⁴⁾ *A. R. Vasudeva Murthy*, Proc. Ind. Acad. Sci. 36, 388 [1952]; s. a. IUPAC Colloq. Münster Verlag Chemie (Weinheim/Bergstr.) 1955, 141; s. a. *F. Fehér*, diese Ztschr. 67, 343 [1955].

³⁵⁾ *P. W. Schenk*, Z. anorg. allg. Chem. 248, 297 [1941].

³⁶⁾ *E. A. Evans*, *A. B. Scott* u. *J. L. Huston*, J. Amer. chem. Soc. 74, 5525 [1952].

³⁷⁾ *E. Hayek* u. *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. 80, 640 [1949].

³⁸⁾ *H. A. Lehmann* u. *L. Kolditz*, Z. anorg. allg. Chem. 272, 76 [1953].

³⁹⁾ *A. A. Woolf*, Chem. and Ind. 1954, 1320.

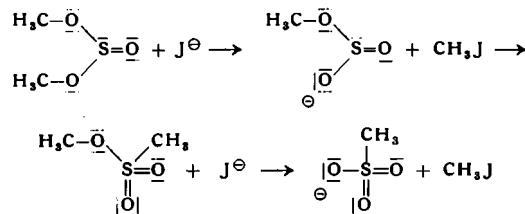
als Oxy-Polysulfate diskutiert worden, da z. B. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ und TiOS_4O_2 sowie $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ und $(\text{SbO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ dasselbe Analysenresultat haben.

Diese Frage läßt sich durch die Umsetzung dieser Verbindungen mit flüssigem NH_3 entscheiden. An bekannten Salzen der Di- und Trischwefelsäure wurde gezeigt, daß die Polysulfate zu den SO_3 -Anlagerungsverbindungen gehören, die das SO_3 nur locker gebunden enthalten und dieses leicht auf Ammoniak übertragen, wobei Amidosulfonsäure entsteht. Demgegenüber enthalten normale Sulfate kein latentes Schwefeltrioxyd, sie bilden mit NH_3 keine Amidosulfonsäure, sondern nur Ammoniakate. Bei der Reaktion zwischen flüssigem NH_3 und dem Titansalz entsteht ein Tetra-ammoniakat; Amidosulfonsäure wird nicht gebildet. Daraus ist zu schließen, daß das Titan(IV)-sulfat ein reguläres Sulfat ist, dem die Formel $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ zukommt.

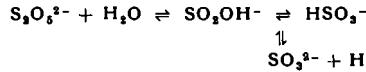
Weitere Versuche zeigten, daß Schwefeltrioxyd nicht in SO_2^{2+} und SO_4^{2-} dissoziiert. SO_3 reagiert mit NOCl in flüssigem SO_2 und in Nitromethan zu der Verbindung $\text{NOCl} \cdot 2 \text{SO}_3$, die als $\text{NO}[\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}]$ aufzufassen ist.

H. KRIEGSMANN, Dresden: Raman-Spektroskopische Untersuchungen zur Isomerie und Tautomerie der organischen Derivate der schwefeligen Säure.

Von den schwefeligen Säure leiten sich die isomeren Dialkylsulfite und Alkylsulfonsäure-ester ab. Ihnen entsprechen die alkyl-schwefeligen Säuren Salze und die Alkylsulfonate. Von verschiedenen Seiten⁴⁰⁾ sind Umlagerungen der Sulfit- in die Sulfonsäure-Derivate diskutiert worden. Vom Vortr. aufgenommene Raman-Spektren zahlreicher Alkyl- und Dialkylsulfite sowie der isomeren Sulfonsäure-Abkömmlinge zeigen, daß die Spektren trotz der ähnlichen Atomgruppierungen unterschiedlich genug sind, um Aussagen über eventuelle Umlagerungen zu machen. Aufnahmen von Ester-Mischungen ergaben, daß sich 2% Methansulfonsäure-methylester in Dimethylsulfit mit Wahrscheinlichkeit, 3% mit Sicherheit nachweisen lassen. Auch nach monatelangem Stehen könnten in keinem der Sulfit-Derivate Sulfonsäure-Abkömmlinge nachgewiesen werden. *R. Paetzold*⁴¹⁾ konnte bestätigen, daß auch bei erhöhten Temperaturen keine Umlagerung stattfindet. Die mehrfach beschriebenen Umlagerungen durch Jodide sind als Methylierung am Schwefel des Sulfit-Derivats aufzufassen, z. B.:



In den wässrigen Lösungen saurer Sulfite fanden *Simon* und *Waldmann*⁴²⁾ $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ - und HSO_3^- -Ionen mit SH-Bindung, daneben in geringer Konzentration SO_3^{2-} -Ionen. Durch Vergleich mit den Spektren des Methylsulfonat- und Methylsulfat-Anions konnte Vortr. feststellen: Zwei Raman-Linien, die nach ihrem Verhalten beim Verdünnen und Alkalisieren der HSO_3^- -Gruppe angehören, deren Zuordnung zu diesem Ion aber auf Schwierigkeiten bezügl. der Theorie der Schwingungsspektren stößt, sind als stärkste Linien des SO_2OH^- -Ions anzusprechen. Demnach bestehen in den wässrigen Lösungen der sauren Sulfite die Gleichgewichte:



SO_2OH^- und SO_3^{2-} liegen in erheblich geringerer Konzentration vor als $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ und HSO_3^- .

H. HELLMANN, Tübingen: Synthese von Phosphorsäure-estern der Oxyanthranilsäure.

Durch papierchromatographische Analyse fanden *H. Hellmann* und *O. Wiss*⁴³⁾ nach Einwirkung von Rattenleberhomogenat auf Anthranilsäure eine Substanz, welche auf Grund ihrer Farbreaktionen auf dem Papier vor und nach der Hydrolyse sowie Deutung ihrer UV- und UR-Spektren als Phosphorsäureester der 3-Oxyanthranilsäure angesprochen wurde. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde gemeinsam mit *W.-D. Vigilius* der Versuch unternommen, den primären Phosphorsäureester der Oxyanthranilsäure zu synthetisieren. Es gelang nicht den Ester durch Um-

⁴⁰⁾ Vgl. z. B. *F. Matossi* u. *H. Aderhold*, Z. Physik 68, 683 [1931].

⁴¹⁾ *R. Paetzold*, Diplomarbeit, Dresden 1955.

⁴²⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 148 [1954].

⁴³⁾ *H. Hellmann* u. *O. Wiss*, Helv. physiol. pharmakol. Acta 10, 216 [1952]; Z. Naturforsch. 8b, 70 [1953].

setzung von Monochlorphosphorsäure-dibenzylester mit dem Na-Salz der 2-Nitro-3-oxy-benzoësäure und Hydrierung des Kondensationsproduktes darzustellen; sämtliche Ansätze führten zu explosionsartiger Zersetzung unter Bildung Ekzeme erzeugender Produkte. Dagegen gelang zunächst die Darstellung des sek. Oxyanthranilsäure-phosphorsäureesters durch Einwirkung von PCl_5 auf 2-Nitro-3-oxybenzoësäure, Hydrolyse des Reaktionsproduktes und Hydrierung des Hydrolysates. Der sek. Ester wurde in Form farbloser Kristalle erhalten, die Zwischenprodukte zu seiner Synthese konnten nicht gefaßt werden und wurden deshalb als Rohöl weiterverarbeitet. Die partielle Hydrolyse des sek. Esters zum primären glückte nicht. Der gesuchte prim. Ester wurde schließlich auf dem gleichen Wege wie der sek. kristallisiert gewonnen, wobei die Anwendung eines Verdünnungsprinzips die bevorzugte Bildung des prim. Esters begünstigte.

Der prim. Phosphorsäureester der Oxyanthranilsäure zeigt die gleichen charakteristischen Merkmale des UV-Absorptionsspektrums und die gleiche blauviolette Fluoreszenz im gefilterten UV-Licht wie die auf fermentativem Wege erhaltene Substanz, sie unterscheidet sich jedoch von dieser deutlich in der Wanderungsgeschwindigkeit bei der Papierchromatographie. Die Substanzen können also nicht identisch sein. Es muß aber eine enge Beziehung zwischen ihnen bestehen, denn der Ester geht beim Kochen mit Wasser in eine Substanz über, welche die gleichen papierchromatographischen Charakteristika zeigt, wie die enzymatisch gewonnene. Die chemische Konstitution dieser Substanz konnte noch nicht aufgeklärt werden. Es wird vermutet, daß unter der Wirkung von Rattenleberhomogenat auf Anthranilsäure primär der Oxyanthranilsäure-phosphorsäureester entsteht, daß dieser aber im Zuge der Aufarbeitung in die von Hellmann und Wiss gefundene Substanz übergeht.

A. WACKER, Berlin-Charlottenburg: Über den Wirkungsmechanismus der Salicylsäure und der p-Aminosalicylsäure als Hemmstoffe des Bakterienwachstums.

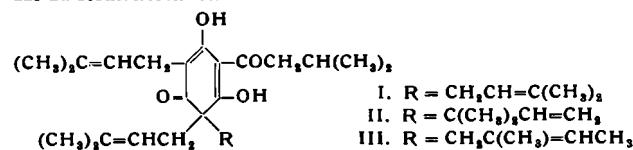
Der Wirkungsmechanismus der p-Aminosalicylsäure besteht in einer Verdrängung der p-Aminobenzoësäure im Bakterienstoffwechsel. Es wurde gefunden, daß ^{14}C -markierte p-Aminosalicylsäure an Stelle von p-Aminobenzoësäure zum Aufbau einer Pteroylglutaminsäure-Verbindung verwendet wird, die nach bisherigen Abbauprüfungen eine Tetrahydro-formylpteroyl-polyglutaminsäure ist, mit p-Aminosalicylsäure an Stelle von p-Aminobenzoësäure. Die Zahl der Glutaminsäure-Reste wird diskutiert.

In Hemm- und Enthemmversuchen bei *Enterococcus* Stei verhält sich die Salicylsäure wie die p-Aminosalicylsäure. So läßt sich die Salicylsäure-Hemmung mit p-Aminobenzoësäure, Thymin und Tetrahydro-formyl-pteroylglutaminsäure aufheben, dagegen nicht mit Pteroylglutaminsäure. Aus mit Salicylsäure gewachsenen Bakterien konnte Vortr. die gleiche Pteroylglutaminsäure-Verbindung isolieren, wie bei der Verwendung von p-Aminosalicylsäure. Diese Verbindung ist nur für *L. citrovorum* 8081 ein Wuchsstoff und nicht für *Sc. faecalis* R.

Die Hemmung der Biosynthese der Pantothenäure durch die Salicylsäure läßt sich nun wie folgt erklären. Nach R. Kuhn und Th. Wieland geschieht der Aufbau der Pantothenäure über Dimethyl-brenztraubensäure und Formyl-dimethyl-brenztraubensäure. Die Formylierung der Dimethylbrenztraubensäure erfordert Coenzym F, eine Pteroyl-glutaminsäure-Verbindung. Wie nun aus den obigen Befunden hervorgeht, greift die Salicylsäure störend in den Aufbau der Pteroylglutaminsäure, bzw. des sich davon ableitenden Coenzymes F, ein.

W. RIEDL, München: Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Hopfenbitterstoffe.

Es wird gezeigt, daß der Hopfenbitterstoff Lupulon nicht Konstitution I besitzt, die durch Synthese⁴⁴⁾ ursprünglich bewiesen zu sein schien, sondern als II, oder noch wahrscheinlicher, als III zu formulieren ist.



Diese Auffassung ergibt sich wie folgt: I erwies sich seiner Zeit nach allgemeinen Eigenschaften als identisch mit natürlichem Lupulon. Letzteres liefert bei der katalytischen Hydrierung Hexahydro-lupulon, $\text{Fp} 141^\circ\text{C}$ ⁴⁵⁾. Aus synthetischem I dagegen erhält man unter analogen Bedingungen ein Hexahydro-Produkt, $\text{Fp} 110^\circ\text{C}$. Der 110°C -Körper konnte durch Synthese (Kerniso-

⁴⁴⁾ W. Riedl, Chem. Ber. 85, 692 [1952].

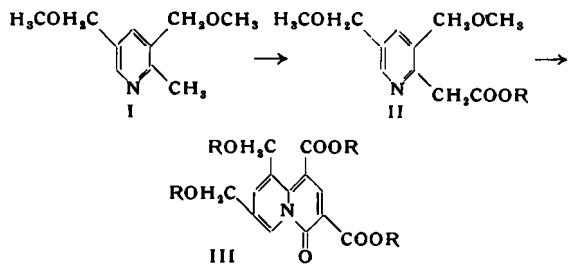
⁴⁵⁾ J. F. Carson, J. Amer. chem. Soc. 73, 1850 [1951].

amylierung von Phlor-isovalerophenon) eindeutig als das 1-Isovaleryl-3,3,5-triisopropyl-cyclohexadien-1,5-diol-2,6-on-(4) identifiziert werden. Lupulon und Hexahydro-lupulon ($\text{Fp} 141^\circ\text{C}$) selbst können sich von synthetischem I (bzw. seinem Hexahydro-Produkt ($\text{Fp} 110^\circ\text{C}$)) nur in der Struktur einer der geminal-sitzenden C_5 -Seitenketten unterscheiden, denn es gelang natürliches Lupulon durch Hydrogenolyse (Abspaltung von 1 Mol Isopentan) und anschließende Kern-mono-isoamylierung in das synthetische Hexahydro-Produkt, $\text{Fp} 110^\circ\text{C}$, zu überführen.

Ähnliche Verhältnisse gelten sicher auch für das in englischem Hopfen vorkommende Colupulon⁴⁶⁾, für das Howard, Pollock und Tatchell⁴⁷⁾ die Identität mit dem bereits früher⁴⁸⁾ synthetisierten Isobutyro-lupuphenon (analog I, statt Isovaleryl- aber Isobuteryl-) nachgewiesen zu haben glauben.

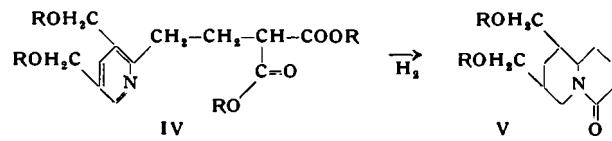
F. BOHLMANN, Braunschweig: Zur Synthese des Cytisins.

In Anlehnung an die Synthese des Tetrahydro-chinolizons⁴⁹⁾ wurde über das 3,5-Di-methoxymethyl-2-picolin und den entspr. Essigester II das substituierte Chinolizon-Derivat III dargestellt; es fehlt hier nur noch ein N-Atom am Gerüst des Cytisins:

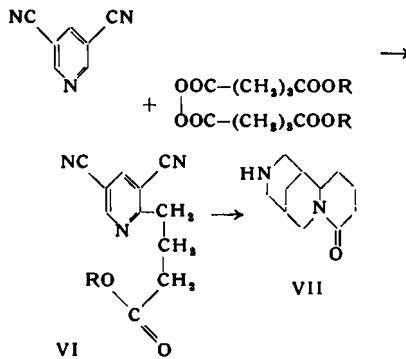


Die noch ausstehenden drei Stufen zur Überführung in das Cytisin werden bearbeitet.

Ein anderer Weg führt ausgehend von I über die 2-Vinyl-Verbindung und das Michael-Addukt IV zu Lactam V:

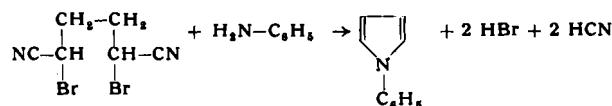


Auch hier fehlt nur noch das Brücken-N-Atom. Durch Zersetzung des Peroxyds des Glutarsäure-Halbesters in Gegenwart von Dinitrophenol wurde das Esterdinitril VI erhalten, das analog zur Synthese des Bispidins⁵⁰⁾ durch Hydrierung mit Raney-Nickel das Tetrahydrocytisin (VII) liefern sollte, das in das Cytisin überführbar ist:



A. TREIBS, München: Neue Pyrrol-Synthesen.

Bei der v. Miller-Plöchl'schen Pyrrol-Synthese wird aus einem Oxycyanpyrrolidin-Derivat unter Blausäure-Abspaltung Pyrrol gebildet. Durch Umsetzung von α,α' -Dibrom-adipinsäure-dinitril mit primären Aminen entstehen unmittelbar Pyrrole über primär gebildetes α,α' -Dicyanpyrrolidin.



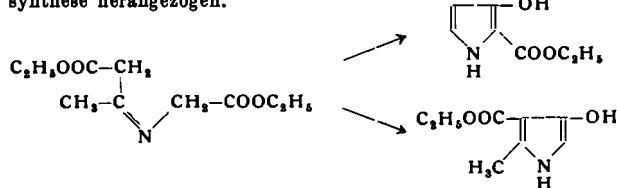
⁴⁴⁾ G. A. Howard u. J. R. A. Pollock, Chem. and Ind. 1954, 991.

⁴⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 174.

⁴⁶⁾ W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. 585, 38 [1954].

⁴⁷⁾ F. Böhlmann, N. Ottawa u. R. Keller, Liebigs Ann. Chem. 587, 162 [1954].

Die Methode der Esterkondensation wurde zur Pyrrol-Ringsynthese herangezogen.

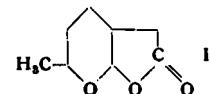


Man erhält dabei aus α -Aminosäureestern und β -Dicarbonyl-Verbindungen β -Oxypyrrrole und zwar kann der Ringschluß je nach Substitution zu Gemischen oder einheitlichen Pyrrol-Derivaten führen.

F. KORTE und H. MACHELEIDT, Hamburg: *Synthesen in der Pyran-Reihe zum Konstitutionsbeweis des Gentiopikrins* (vorg. von F. Korte).

α -Oxymethylen- δ -lactone lagern sich in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$ zu 2-Methoxy-tetrahydropyran-3-carbonsäure-methylestern um. Diese stehen im Gleichgewicht mit den entspr. 5,6-Dihydropyran-3-

carbonsäure-estern. Die Umlagerung wurde an weiteren substituierten 6- und 5-Ringlactonen bestätigt und auf andere β -Ketolactone übertragen: α -Acetyl- γ -butyrolacton wird in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$ zum 3-Carbomethoxy-2-methyl-4,5-dihydrofuran umgelagert. α -Äthoxalyl- γ -butyrolacton führt über das Methoxalyl-Derivat unter Ringöffnung zum 2-Methoxy-2,3-dicarbomethoxy-tetrahydropyran. α -Äthoxalyl- δ -caprolactone zeigen einen neuen Umlagerungstyp unter Ringverengerung und Bildung von 2-Carbomethoxy-2-(α -oxycarbomethoxy)-5-methyl-tetrahydropuran-Derivaten. Die Oxymethylen-lacton-Umlagerung



wird zur Synthese der 6-Methyl-5,6-dihydro-pyran-3-essigsäure verwendet, deren Ringschluß zum 4-Methyl-8-oxo-5,7-dioxa-bicyclo-(0,3,4)-nonan (I), dem Grundskelett des Hexahydrogentiogenins führt.

[VB 694]

Rundschau

Mikrowellen- und Radlowellen-Spektroskopie. Auf einer Tagung der Faraday-Society (4.—6. 4. 1955) wurden 30 Themen aus dem Bereich der Mikrowellenspektren, der Kernresonanzen und der paramagnetischen Resonanzen (Elektronenresonanzen) diskutiert. Mittels Kernresonanzen wurden Strukturfragen bei Diketen, Diboran, Pentaboran und Decaboran geklärt. Charakteristische Proton-Resonanzen können ähnlich wie UR-Banden zur Identifizierung bestimmter Gruppen und Bindungsverhältnisse benutzt werden. Mit Elektronenresonanzen wurden freie Radikale beim Abbau von Polymeren durch Röntgenbestrahlung untersucht. Durch Kernresonanzmessungen wurden die Lagen der H-Atome des festen Harnstoffs in der CON_3 -Ebene und die Abstände N—H und F—H in NH_4F -Kristallen bestimmt. Aus Mikrowellenspektren wurden zahlreiche neue C—C-Abstände bestimmt und das C—O-Skelett des Trimethylenoxyds als exakt eben nachgewiesen. Schwierigkeiten bereitet noch die Deutung der aus den Quadrupol-Hyperfeinstrukturen der Mikrowellenspektren erhaltenen Daten über den Gradienten des elektrischen Innenfelds der Moleküle, die im übrigen außerst wertvoll für das Studium des Bindungscharakters sind. Bei freien Radikalen und Metallionen kann die Elektronendichte der ungepaarten Elektronen am Kernort bestimmt werden (Triphenylmethyl, Triphenylamin, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, UO_2^{2+} , NpO_4^{2+} , PuO_4^{2+}). Aus Mikrowellenspektren und Kernresonanzen wurden die Potentialschränen der innermolekularen Drehbarkeit bei CH_3NO_2 , CD_3NO_2 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ sowie diejenigen für zwischenmolekulare Bewegungen im Kristallgitter bei NaBH_4 , KBH_4 , RbBH_4 und Teflon ermittelt. Mit Mikrowellenspektren von Flammen wurden Reaktionen wie $\text{Li} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{LiOH}$ und $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$ untersucht und u. a. die Elektronenaffinität von OH^- zu 65 ± 1 kcal/Mol bestimmt. Die Austauschgeschwindigkeiten von Protonen in reinem Alkohol wurden mittels Kernresonanzen, diejenigen von Elektronen in Naphthalin mittels Elektronenresonanzen bestimmt. Bei biologischen Objekten wurde die Bildung freier Radikale durch Elektronenresonanzen untersucht. Die Weiterentwicklung der Molekellhr läßt eine Konstanz von besser als 30 msec/Jahr erreichbar erscheinen. (Nature [London] 176, 18 [1955]). —M.

(Rd 622)

Glas als Düngemittel. Die Ferro Corporation Cleveland (Ohio) hat ein Glaedüngemittel FTE (*Fritted trace element*) entwickelt, das genügend löslich ist (Löslichkeit zwischen 0,3 und 2%), um gerade die richtige Menge an Spurenelementen abzugeben, das aber auch genügend unlöslich ist, so daß es nicht mit anderen Bodenbestandteilen oder mit den üblichen Handelsdüngern reagiert. Als geeignet haben sich Gemengesätze für grünes Flaschenglas, für Email sowie für Glaswolle erwiesen, bei denen ein Teil der Kieselsäure durch Phosphorsäure ersetzt ist. Die Zusammensetzung eines Grundglases ist z. B.: 38,8% SiO_2 , 20,9%

	1	2	3	4	5
Eisen	3,5	—	7,0	—	12,25
Mangan	1,26	15,12	2,52	16,63	4,9
Kupfer	1,6	—	3,2	—	2,0
Zink	1,6	—	3,2	—	4,0
Bor	0,63	4,8	0,63	4,0	2,0
Molybdän	0,07	—	0,13	—	0,13

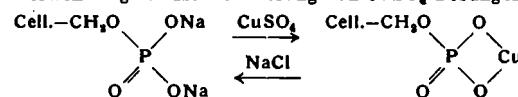
Prozentgehalt an Mikronährstoffen in Gläsern

P_2O_5 , 5% Fe_2O_3 , 4% MnO_2 , 8,2% CaO , 8,2% K_2O , 9,2% Na_2O . Den Gehalt an Mikronährstoffen, der je nach Bodenart variiert werden kann, zeigt d. Tab. Die Korngröße beträgt etwa 3,2 mm, der Bedarf für 2 ar beläuft sich auf etwa 1 kg. (Glassch. Ber. 28, 194 [1955]). —MgI. (Rd 587)

Die Darstellung von Phenylsilantriol beschreibt L. J. Tyler. Die Hydrolyse von Phenyltrimethoxysilan bei 10 bis 40 °C in Gegenwart von 0,5% Essigsäure oder langsamer durch destilliertes Wasser allein führt mit 75% Ausbeute zu Phenylsilantriol, $\text{SiC}_6\text{H}_5\text{O}_3$. Die Verbindung kristallisiert in flachen, glänzend weißen Plättchen, die in Wasser wenig, in Methanol und Aceton etwas besser löslich sind. Die Stabilität in Lösung ist sehr gering. Phenylsilantriol, Fp 128 bis 130 °C, zersetzt sich beim Erhitzen und ist alkalisch und säureempfindlich. Das UR-Spektrum zeigt Banden bei 3,15, 6,3, 7,01, 8,82, 11,03, 13,50 und 14,35 μ . (J. Amer. chem. Soc. 77, 770 [1955]). —Ma. (Rd 555)

Die Darstellung von Tris-trifluor-methylphosphinoxid gelang R. Chand Paul. Tris-trifluor-methylphosphin reagiert leicht mit O_2 unter weitgehendem Abbau, wobei das Oxyd nicht gefaßt werden kann. Dessen Darstellung gelingt in einfacher Weise durch mäßiges Erhitzen von Tris-trifluor-methylphosphordichlorid mit überschüssiger wasserfreier Oxalsäure. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $(\text{CF}_3)_3\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = (\text{CF}_3)_3\text{PO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 2 \text{HCl}$, mit 70% Ausbeute. Die flüchtigen Produkte werden durch einen N_2 -Strom sofort entfernt und anschließend fraktioniert. Tris-trifluor-methylphosphinoxid ist eine Flüssigkeit von Kp 23,5°. Mit Wasser bildet es Fluoroform, mit verd. NaOH Trifluor-methylphosphonat. (J. chem. Soc. [London] 1955, 574). —Ma. (Rd 557)

Kontinueller Ionenaustausch an phosphorylierter Baumwolle gelang C. A. Muendel und W. A. Selke. Diese besitzt eine Austauschkapazität in der gleichen Größenordnung wie die üblichen Austauscherharze. Ihre Verwendung ist allerdings auf neutrale und schwach basische Lösungen beschränkt. Die Möglichkeiten einer Verwendung zur Konzentrierung von CuSO_4 -Lösungen nach:



wurden untersucht. Das Gleichgewicht im System $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+$ begünstigt die Cu^{2+} -Aufnahme und erschwert die Regenerierung. Die Diffusion im Innern ist der hauptsächlich geschwindigkeitsbestimmende Faktor für den Austausch. Die Versuchsanlage für kontinuierlichen Austausch besteht aus einem endlosen Band aus phosphorylierter Baumwolle, das durch die zu konzentrierende Lösung läuft und mit gesättigter Kochsalzlösung regeneriert wird. Die Anlage läßt sich noch verbessern und wird dann den auf Harzbasis arbeitenden an Wirtschaftlichkeit mindestens gleichkommen. (Ind. Engng. Chem. 47, 374 [1955]). —Be. (Rd 538)

Zellkerne mit kristallartigem Muster fanden L. Kjellén, G. Lageralm, A. Svedmyr und K. G. Thorsson bei virusinfizierten Gewebskulturen. Die Virusstämme, die diese Veränderung bewirken, wurden aus entzündeten Lymphknoten isoliert. Die Feinstruktur der infizierten Zellen wurde durch ein Elektronen-