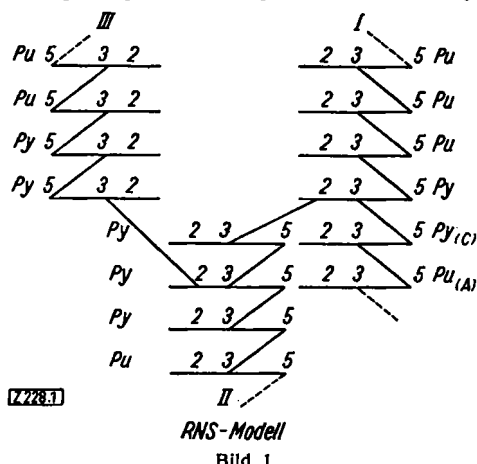


Mit dem hier aufgestellten Strukturbild der Ribonucleinsäure vereinbart sich die Vorstellung von G. Schmidt¹⁾, daß bei der Ribonucleasespaltung nur Bindungen zwischen zwei Pyrimidin-



nucleotiden gelöst werden. Die von Markham und Smith²⁾, sowie Volkin und Cohn³⁾ 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 X₀₈

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

¹⁾ H. Brockmann, H. Linde u. H. Gröne, *Naturwissenschaften* 40, 224 [1953].
H. Brockmann u. H. Gröne, *Chem. Ber.* 87, 1036 [1954].

enthält als Hauptkomponente Actinomycin X₀; die anderen Actinomycine, mit Ausnahme von X₁, sind nur in geringer Menge vorhanden⁸⁾. Von diesen „Nebenkomponenten“ haben wir zunächst die durch ihren kleinen R_F-Wert ausgezeichnete, in früheren Arbeiten^{7, 9)} X₀ genannte, näher untersucht. Ihre Abtrennung aus größeren Mengen Actinomycin X-Gemisch gelang bequem durch Adsorption aus Benzol an Aluminiumoxyd II⁹⁾, 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 (10proz. 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 X₀₈¹⁰⁾.

Actinomycin X₀₈ (gef. C 58,06 H 6,93 N 12,73) kristallisiert in gelbten Nadeln vom Fp 245–247 °C (Kofler-Block); $[\alpha]_D^{25} -261^\circ \pm 10^\circ$ (c = 0,22 in Aceton). Spez. Extinktion bei 442 mμ in Methanol 17,1. Es hemmt das Wachstum unseres *St. aureus*-Stammes bis zur Verdünnung 1:5×10⁶ und ist demnach 4–5 mal schwächer wirksam als Actinomycin X₁ und X₂.

Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Actinomycinen läßt sich X₀₈ acetylieren. Mit Acetanhydrid-Pyridin erhielten wir ein kristallisiertes, gelbrotes Acetat vom Fp 229 °C (Kofler-Block) (gef. CH₂CO 5,4), das sich auf Grund seines größeren R_F-Wertes papierchromatographisch leicht von Actinomycin X₀₈ trennen läßt. Ein weiterer charakteristischer Unterschied besteht darin, daß das neue Actinomycin neben Prolin auch Oxyprolin (papierchromatographisch nachgewiesen nach Smith¹¹⁾) enthält, eine Aminosäure, die den anderen Actinomycinen fehlt. Außerdem unterscheidet sich Actinomycin X₀₈ 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].

Versamlungsberichte

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 den 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 Pell bei der Pyrolyse von Estern höhermolekularer Alkohole mit niedermolekularen Fettsäuren. Beim Aufbau von höhermolekularen Olefinen durch gelenkte Polymerisation von Äthylen nach Ziegler mit Aluminiumäthyl 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 Leucoplerins, untersucht mit ¹⁴C-markierten Verbindungen am Kohlweißling¹⁾.*

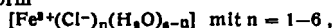
H. STETTER (mit H. Hennig u. O. E. Bänder), Bonn: *Neue Ergebnisse in der Chemie der Verbindungen mit Urotropin-Struktur²⁾.*

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

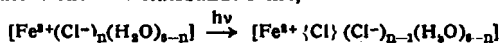
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 328 [1955].

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

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 $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, 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 Chlorokomplexionen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2]^+$, $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ 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 Hexaminkomplexen 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 3wertigen 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), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]^{2+}$ (III) und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3)_3\text{AsO}]^{3+}$ (IV)⁴⁾.

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 Trimethylarsinnoxid mit Chrom(III) keinen Komplex mehr gibt, läßt sich hieraus ableiten, daß das HASO_4 - und das CH_3AsO_3 -Ion in ihren Komplexen zweizählig fungieren, und weiter beweisen, daß neben dem HASO_4 -Ion noch vier Wassermolekeln komplex gebunden sind. Versuche mit Aquopentammin- und Diaquotetrammin- statt Hexaaquo-chrom(III)-salzen bestätigen dies.

Trotz erheblicher Protolyse ($\beta = 25 \dots 80\%$) des HASO_4 -Komplexes, die formal zum wasserunlöslichen CrAsO_4 führt, liegt CrAsO_4 weder kolloidal noch als Bodenkörper vor, da sonst das Protolysengleichgewicht konzentrationsunabhängig sein müßte. Von echten Verolungen in Lösung kann aber auch nicht die Rede sein, da die Protonen nachgewiesenermaßen in 1. Linie den komplexgebundenen HASO_4 -Ionen entstammen. Die Protolyse führt zu Kondensaten⁵⁾, wie sie auch schon früher angenommen wurden⁶⁾. 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 Carbonylmatalen in flüssigem Ammoniak⁷⁾.

Die qualitativ beschriebenen Reduktionen der reinen Metallcarbonyle des Eisens und Kobalts durch Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem NH_3 ⁸⁾ wurden durch Bestimmung der gebildeten Carbonylmatalate $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, der ver-

brauchten Alkalimetallmengen sowie der bei den Reaktionen freiwerdenden Gase quantitativ verfolgt. Der bei fast allen Umsetzungen gefundene Wasserstoff ist auf eine durch die entstandenen Carbonylmatalate katalysierte Alkaliamidbildung zurückzuführen, was einen entspr. Mehrverbrauch an Alkalimetall zur Folge hat. Bei denjenigen Metallocarbonylen, bei denen die Zahl der CO-Gruppen im Carbonyl größer ist als im betreffenden Carbonylmatalat (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 $\text{Cr}(\text{CO})_6 + 2 \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4] + \text{CO}$

ermöglichte erstmalig die Darstellung der gelben, in flüssigem NH_3 leichtlöslichen Alkalisalze eines Chromcarbonylwasserstoffs $\text{H}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$. Der Nachweis des festen, leicht flüchtigen, freien Carbonylhydrids konnte durch die Zersetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ mit Wasser bzw. Säure qualitativ erbracht werden. Leitfähigkeitsmessungen von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ in Aceton zeigen, daß ein normaler Elektrolyt vorliegt. In Wasser tritt primär Hydrolyse zu Hydrogencarbonylchromat(-II) ein: $[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}(\text{CO})_4\text{H}]^- + \text{OH}^-$, 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 $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ mit einer wäßrigen Ferriin-Lösung die in Wasser schwerlösliche tieftrote Verbindung $[\text{Fe}(\text{o-phthr.})_3][\text{Cr}(\text{CO})_4\text{H}]$.

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

Bei den aus Hämovanadin (I)⁹⁾ und aus Disulfato-salicylaldehydäthylendiimin(sad)-vanadin(III)-säure (II) durch Luftoxydation erhaltenen grünen und mittels Peroxyd gewonnenen blauen Oxydationsprodukten⁶⁾ kann die Wertigkeit des Zentralatoms analytisch nicht sicher festgelegt werden. Magnetische Messungen gemeinsam mit K. H. Hauser ergaben, daß grünes und blaues (I) 4wertiges Vanadium enthalten, während das Metall im grünen Oxydationsprodukt von (II) 4wertig [Oxo-sad-vanadin(IV)], im blauen dagegen 5wertig ist [Dihydroxo-sad-vanadin(V)-hydrogen-sulfat]. 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 dsp³-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 Aminosäureisen(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 $\text{Ti}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ im äquimolekularem Gemisch bei 250 °C im Vakuum erhalten. Zu den reinsten Produkten gelangt man durch Tempern eines Gemisches von Ti_2S und Ti_2SO_4 im Molverhältnis 1:2 bei 250 °C im Vakuum.

Das je nach Herstellung graugrüne bis zitronengelbe Ti_2SO_4 wird durch Wasser nach $3 \text{Ti}_2\text{SO}_4 = \text{Ti}_2\text{S} + 2 \text{Ti}_2\text{SO}_5$ zerlegt; bei hohen Temperaturen zerfällt es im Vakuum nach $2 \text{Ti}_2\text{SO}_4 = \text{Ti}_2\text{S} + \text{Ti}_2\text{SO}_6$. Gegen O_2 ist Ti_2SO_4 bei Zimmertemperatur vollkommen beständig, während es bei 250 °C langsam zu Ti_2SO_6 oxidiert wird.

Kristallstrukturbestimmung ergab ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit $a = 10,85$ Å, 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.

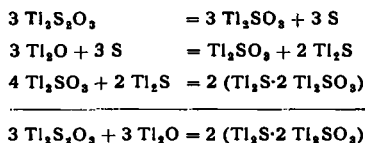
⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 614 [1954].

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 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Ti}_2\text{SO}_3$. Hierfür sprechen die Bildung aus Ti_2S und Ti_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 Ti_2O und $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 Viscositätserhöhungen durch quasisuspendierte Teilchen im Sinne der Einsteinschen Gleichung spricht die kurze Lebensdauer der Aggregate. Dagegen läßt sich die Viscositätserhöhung durch die Behinderung des Sprunges eines sprungfähigen 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.

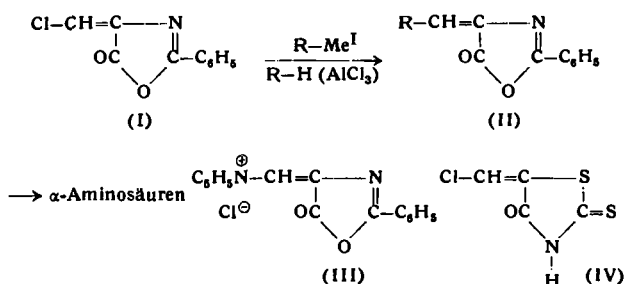
H. BEHRINGER, München: Synthesen mit vinylogenen Säurechloriden.

4-Chlormethylen-2-phenyloxazol-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-phenyloxazol-5-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 75proz. Ausbeute aus Indol).

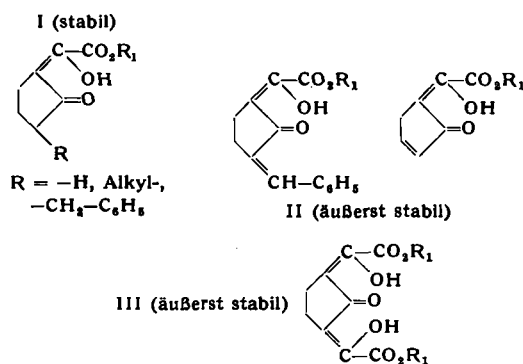
Auch das I strukturell sehr ähnliche 4-Chlormethylen-rhodanin (IV), das aus Rhodanin mit Ameisenester über die Oxymethylen-Verbindung mit Thionylchlorid darstellbar ist, geht die Friedel-Craftsche Reaktion ein. Die entstehenden Aryliden-rhodanine

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.

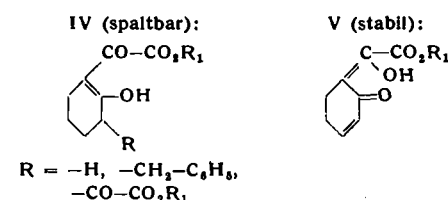
Normalerweise decarboxylieren Oxaloester beim Erhitzen in einem radikalischen Zerfall. Es ließ sich zeigen, daß die überraschend thermostabilen Oxaloester des Cyclopentanons nicht am Ringcarbonyl, sondern am Carbonyl der Oxalogruppe enolisieren, so daß hier eine radikalische CO-Abspaltung unmöglich ist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



Der 5-Ring setzt einer Doppelbindungsverlegung in den Ring (etwa durch Enolisierung) 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-essigester hydriert werden.

Im Gegensatz dazu enolisieren 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^3 -tetrahydrobenzoesäure-methylester, der nach Kondensation mit Na-Malonsäure-dimethylester, Verseifung und Decarboxylierung die 3,4-Dimethyl-6-propionsäure- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure gibt, welche

*) H. Stamm, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2212 [1938].

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

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 milderen Bedingungen ausgeführte Kondensation des 3,4-Dimethyl-6-propionsäureäthylester- Δ^4 -tetrahydrobenzoesäure-äthylester nach *Dieckmann* mit anschließender Keton-Spaltung liefert das gleiche Isomerengemisch.

Synthese des 8-Oxymethyl- Δ^4 ,²-tetrahydro-indan-on-(5) (II): Durch Michael-Addition von Methyl-vinyl-keton an Cyclopentan-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester entsteht 2-Carbäthoxy-2-(3'-oxo-butyl)-cyclopentan-(1), welches unter Wasserabspaltung in das 8-Carbäthoxy- Δ^4 ,²-tetrahydro-indan-on-(5) übergeht. Dieser ungesättigte bicyclische Ketoester wird durch Umsetzung mit Äthylenglykol in das Äthylenketal übergeführt, das mit LiAlH_4 den Ketalalkohol liefert. Durch Umketalisierung mit wasserfreiem Aceton und katalytischen Mengen p-Toluolsulfonsäure entsteht aus dem Ketalalkohol 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 adipinsäurem Kalium gewonnen wird, ist sehr reaktionsfreudig. Die Anlagerung von p-Toluolsulfonsäure 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-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 Cyclisierungsreaktion das 22,23-Dihydro-isoqualen 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-homogerynylbromids und Farnesylaceton ausgeführt. Aus dem tert. Alkohol entsteht bei der Wasserabspaltung der flüssige Kohlenwasserstoff $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$, 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 der reversiblen photochemischen Besetzung des Singulett-Triplett-Gleichgewichtszustands im *Lewis*-Sinne, der sekundäre in einer durch nachfolgende Lichtabsorption im Strahlungsfeld bedingten Anregung der Triplettmolekel, die durch die weitere Energieaufnahme sehr instabil und zerfallsfreudig wird.

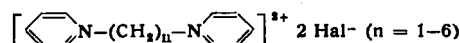
Durch lichtelektrische Messungen wurden an einer größeren Zahl von 3,6-Diamino- und 3,6-Bis-dimethylamino-substituierten Acridin-Farbstoffen mehrere Triplettanregungszustände nachgewiesen und die prozentuale Singulett-Triplett-Besetzung im photochemischen Gleichgewicht bestimmt. Die Geschwindigkeit des 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. Gollmer u. H. Miltz, 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 Bispyridiniumsalze und ihre photochemischen Eigenschaften*.

Pyridiniumsalze wurden als chemische Sensibilisatoren photographischen Emulsionen zugesetzt¹²); ihre Wirkung wurde mit ihrer Oberflächenaktivität erklärt. Nun sind kurzkettige Alkan- ω,ω' -bispyridiniumhalogenide 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 Bispyridiniumsalzen 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 Bispyridinium-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-Dihalogen-pentanen konnten keine Monopyridiniumsalze erhalten werden; bei den Dichloralkanen wurde nur aus 1,6-Dichlorhexan ein Monopyridiniumsalz erhalten. Bromoform gibt mit Pyridin kein Quarzsalz.

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, Schraubenmutter) 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 Röntgendurchstrahlung, 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 erkennen, z. B. im Modellversuch die Prägung einer Münze. Gleichfalls gelingt es leicht, bei einer elektr. Heizplatte die nicht sichtbaren Windungen des Heizdrahtes 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].

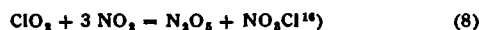
H. MARTIN und TH. JACOBSEN, Kiel: Über die Bildung von NO_2Cl bei Reaktionen zwischen Chlordioxyd und Oxyden des Stickstoffs.

Chlordioxyd reagiert mit NO extrem schnell¹⁴⁾, dagegen mit $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ sowie N_2O_5 mit bequemer 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 Storchjohann¹⁶⁾ untersucht wurde, verschwindet ClO_2 infolge der dem experimentell gefundenen Zeitgesetz

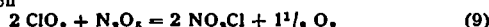
$$-d[\text{ClO}_2]/dt = k_5[\text{NO}_2][\text{ClO}_2] \quad (7)$$

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

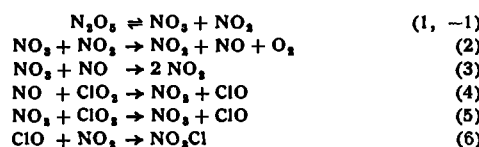


führt zur Bildung des bisher nicht beobachteten Nitroxychlorids, NO_2Cl .

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



darstellen läßt, kommt vielmehr durch die Reaktionen des ClO_2 mit den N_2O_5 -Zerfallsprodukten¹⁷⁾ NO und NO_2 gemäß (4) und (5) zustande. Gegen denkbare Reaktionen von ClO_2 mit NO_2 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:

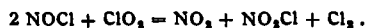
$$-d[\text{ClO}_2]/dt = k'[\text{N}_2\text{O}_5] + k''[\text{NO}_2][\text{ClO}_2], \quad (10)$$

wo $k' = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$ und $k'' = k_4 (1 + k_2 / (k_{-1} + k_2))$ 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 Gesamtdruck 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

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

¹⁴⁾ Dissert. K. Korthum, Kiel 1953.

¹⁵⁾ Dissert. A. Storchjohann, 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_5 -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 $\text{NO}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OCl}$ als Startreaktion deuten.

ANNELORE PFLUGMACHER, Aachen: Über das Bromtrioxyd.

Während aus Brom und Sauerstoff in der Glühmentladung unterhalb von –40 °C das eigelbe BrO_2 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 BrO_2 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_2O_3 hergestellt und analysiert. Hierbei ergab sich das Verhältnis von Brom: Sauerstoff = 1:3, wonach dem Lewis-Schumacherschen Oxyd ebenfalls die Formel BrO_2 zukommt. Eine Molekulargewichtsbestimmung 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 Phosphor-trichlorid¹⁹⁾.

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

Es wurden neue Molybdän- und Wolfram-Phosphorsäure-Verbindungen mit einem $\text{Mo(W)}/\text{P}$ -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 $1 \text{ MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2 \text{ MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 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 $1 \text{ MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ eventuell um ein Molybdänyl-polyphosphat mit langkettigen PO_3^- -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 $1 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ rein erhalten. Tempern von $\text{WO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ -Gläsern ergab nur $2 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

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

E. STEGER, Dresden: Vergleich zwischen der raman-spektroskopischen und röntgenographischen Strukturbestimmung an Beispielen aus der Chemie der kondensierten Phosphate²⁰⁾.

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

Der Hittorfsche Phosphor kristallisiert monoklin (Raumgruppe P_2 oder P_2^+ ; $a = 9,25$, $b = 9,15$, $c = 22,56 \text{ kX}$, $\beta = 73,8^\circ$) 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 Hittorfschen Phosphors widerspiegelt. Danach sind die Strukturelemente P_2 , P_6 (ähnlich As_4S_4) und P_8 -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 P_2^+ , $a = 5,26$; $b = 5,68$; $c = 7,64 \text{ kX}$; $\beta = 80^\circ 32'$ mit 2 Molekeln in der Elementarzelle. Eine Fourier-Projektion ergab ein Koordinationsgitter, jedes Cd ist verzerrt oktaederförmig von 6 P umgeben und jedes P verzerrt tetraederförmig 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 Molekeln in der Elementarzelle²¹⁾.

	a	b	c
$\text{HgPbP}_{14} \dots$	10,69	12,77	9,91
$\text{CdPbP}_{14} \dots$	10,71	12,80	9,91
$\text{ZnPbP}_{14} \dots$	10,55	12,69	9,85
$\text{Ag}_x\text{Pb}_y\text{P}_z \dots$	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. DIALER, Hannover: Zur Prüfung von Voraussagen über das hydrodynamische Verhalten gelöster Fadenmolekeln.

Kein Referat eingegangen.

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

Es wird eine Übersicht über die in niedrigmolekularen Nichtelektrolyt-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 Nichtelektrolyt-Gemische unterscheiden sich demnach nur graduell, aber nicht prinzipiell von den niedrigmolekularen Nichtelektrolyt-Lösungen. Eine qualitative molekulare Deutung der in Nichtelektrolyt-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 Ionenaustauschern, 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 Feuchtigkeitenaufnahme und -abgabe, sowie der Beladungskapazitäten für verschieden große Ionen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad, Beladungszustand und der Korngröße.

Bei Permutit ES mit normalem Vernetzungsgrad wird im entquollenen 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 Aufweichungsast ein. Es tritt kein ausgeprägt geradliniger Abschnitt 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 Porenradialverteilungsfunktionen ermittelt. Bei Erhöhung der Vernetzung sowie bei Beladung mit Ionen, die eine geringere Quellung verursachen, verschieben sich die Maxima der Porenradialver-

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 Durchschnittwert für Cl^- 2,5 und für NO_3^- 1,5 Molekeln 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 Austauscherkorn und eine hohe Ladung des abzutrennenden Ions begünstigen ein Nichteindringen.

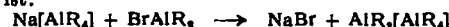
Nach dem genannten Prinzip wurde eine Trennung kleiner Mengen Mo und W ausgearbeitet, bei der die leichte Bildung des verhältnismäßig großen Borowolfram-Ions ausgenutzt wird.

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

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



Daher ist:



als neutralisationsanaloge Reaktion zu verstehen. Das Natriumaluminiumtetraalkyl bildet dabei die basenanalogue und das Dialkylaluminiumhalogenid die säurenanalogue Verbindung.

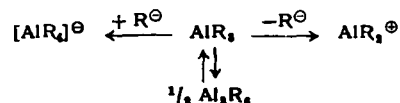
Aluminium-alkyle solvatisieren eine Anzahl stark polarer Verbindungen (z. B. Alkalimetall-Alkyle, -Hydride und -Halogenide). Die dadurch gebildeten Verbindungen sind ($\text{R} \geq \text{C}_2\text{H}_5$) in Kohlenwasserstoffen löslich und zeigen darin Leitfähigkeiten bis $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}/\text{cm}$. 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 Abscheidungs-potentials der Alkalimetall-Kationen verursacht wird. In Elektrolytlösungen II. Art erhält man zwei Knickpunkte. Unter 400 mV werden z. B. AlR_3 - und über 700 mV Na^+ -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 ($\text{Me}[\text{AlR}_4]$) 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_3 , HAIR_2 , X_2AlR ($\text{X} = \text{Halogen}$) u. a. mit neutralen Donatorverbindungen wie tert. Aminen, Pyridinbasen u. ä. in Form konduktometrischer Titrations 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 $[\text{AlR}_4]^-$ aus. Das außerordentlich elektronenaffine AlR_3^+ 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 Temperaturgefälle und steht im Rohr ein Bodenkörper mit einer Gasphase im Gleichgewicht, so wird in manchen Fällen der Bodenkörper transportiert. Die Verhältnisse entsprechen denen

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

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 ausnützlich: 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_5). 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 Thermosdiffusion 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 Eigenschaften²³).

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 = absol. Temperatur, T_K = absol. 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 $\frac{x_1}{x_2} = P_1$ und $\frac{T_1}{T_2} = P_2$. Der Schnittpunkt der entspr. Kurven der beiden Kurvenscharen hat dann — wie im einzelnen gezeigt wird — die Koordinaten $x = \frac{T_2}{T_K}$ und $y = \frac{x_1}{x_0}$, aus denen man mittels der Werte von T_2 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 siedend, aber in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, sind Füllkörperkolonnen am geeignetsten. 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 erfordert würde, lassen sich am günstigsten durch eine extraktive

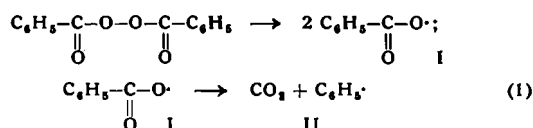
Destillation trennen. Dazu ist jedoch eine größere Substanzmenge erforderlich. Die Auffindung eines geeigneten Schleppers ist das Hauptproblem. Eine neue Apparatur mit kontinuierlicher Arbeitsweise ermöglicht die Rückgewinnung des Schleppers. Durch Hintereinanderschalten der Kolonnen werden die Nachteile 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 Molekeln einfachste Gestalt besitzen, dürften die Tetrachlorid-Systeme der IV. Gruppe des Periodensystems dienen. Die experimentelle Untersuchung an den Feuchtigkeits-empfindlichen 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 betonen in Erscheinung treten und dadurch das Auftreten thermodynamisch instabiler Zustände gefördert wird. Insgesamt wird für das behandelte System völlige Mischbarkeit im flüssigen Zustand und Mischbarkeit im festen Zustand auf den beiden Seiten mit höheren Gehalten an SiCl_4 bzw. CCl_4 und bei mittleren Gehalten Unlöslichkeit gefunden.

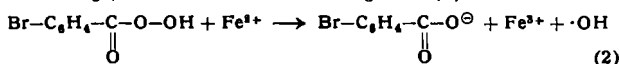
ROLF SCHULZ, Mainz: Identifizierung von freien Radikalen durch Endgruppenuntersuchungen an Polymerisaten.

Bei der Radikalkettenpolymerisation bestimmter Vinyl-Verbindungen (z. B. Styrol und Vinylacetat) werden die auslösenden Radikale als Endgruppen in die Makromolekeln 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 mittels 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-Benzoylperoxyd/Fe-Benzozat/Benzoin werden Perbenzoyl-Radikale gebildet ($\text{Br—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O}\cdot$); 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-Benzozat/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-cumoloxyl-Radikalen geschlossen wird.

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

Primäre langkettige n-Alkohole wurden in Anlehnung an die technischen Bedingungen der Paraffinoxydation mit Luft oxydiert. Die Reaktion wurde analytisch und kinetisch durch Säulenchromatographie, elektrophoretische und eluierende Papierchromatographie und durch spez. Kennzahlen quantitativ verfolgt.

²³) Erscheint ausführlich in Chem.-Techn.

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 der sekundären Säureoxydation auftretenden neutralen Oxydationsprodukte wurden erkannt und gestattet es, einen den Gesamt- ablauf erklärenden Reaktionsmechanismus aufzustellen. Die Ergebnisse stützen die von E. Leibnitz, W. Hager, G. Heinze, W. Herrmann, R. Kaiser, O. Mittelstaedt, H. Moll und H. Schliep im J. prakt. Chemie (Nr. 5/6 1955) veröffentlichten Arbeiten zur Frage der Paraffinoxidation.

Aussprache:

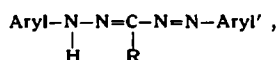
W. Langenbeck: Die Versuche des Vortr. stehen nicht im Widerspruch zu früheren Ergebnissen von W. Langenbeck und W. Pritzkow über die Autoxydation der Fettalkohole. Damals wurde festgestellt, daß die primäre Hydroxyl-Gruppe nicht wesentlich rascher oxydiert wird als die Paraffin-Kette der Fettalkohole. 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 intermediär 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 Oligo- ester der Terephthalsäure mit Glykol²⁴⁾.

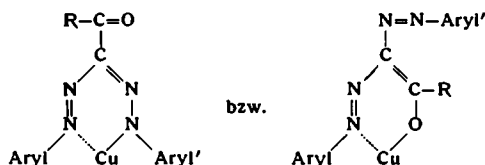
D. JERCHER, Mainz: Cyclische Formazane²⁵⁾.

B. HIRSCH, Dresden: Anorganisch-Organische Metall- komplex-Verbindungen, insbes. aus Formazyl-Verbindungen und Divalenten des Malondialdehyds.

Aus Formazanen folgenden Typs:



in denen R = —CO—CH₃ bzw. —COC₂H₅ ist, wurden die Komplex- salze des Ni, Cu und Co dargestellt. In den dunkelgrünen Ni-Sal- zen und in den olivgrünen Co-Salzen bindet ein Metallion zwei Molekeln Formazyl-Verbindung. Bei den Cu^{II}-Salzen verbindet sich ein Cu-Ion mit einer Formazan-Molekel. Durch einen Teil der Formazyl-Verbindung wird das Cu^{II} zum Cu^I reduziert. Wahrscheinliche Strukturen:



Einführung einer —OH bzw. —COOH-Gruppe in o-Stellung zur-Azo-Gruppe gibt Metallsalze, die aus einem o-kondensierten Fünf- bzw. Sechsering bestehen. Analoge Verbindungen wurden bereits von Wizinger und Mitarbeitern beschrieben. Bemerkenswert ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, Molekeln mit einsamen Elek- tronennpaaren, z. B. NH₃, sehr fest zu binden. Cu-Salze sind zu- dem noch in der Lage, an Stelle von NH₃ eine Molekel Essigsäure zu binden.

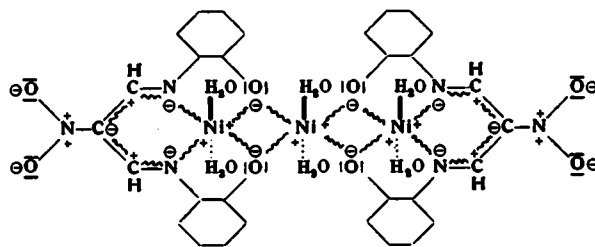
Aus Verbindungen, die in o-Stellung zur Azo-Gruppe in einem Phenyl-Kern eine Alkoxy-Gruppe tragen, werden mit Cu^{II}-Sal- zen Komplexsalze gebildet, in denen zwei Molekeln Formazyl-Ver- bindung an der Komplexbildung beteiligt sind. Sie enthalten, je nach Substituenten am Phenyl-Kern, meist eine bzw. zwei Mo- lekeln Essigsäure sehr fest gebunden. Bei R = —COC₂H₅ bilden sich aus Cu^{II}-Salz im wesentlichen Komplexe, die aus einer Mo- lekeln Formazylester, einem Cu^I-Atom und einer Molekel Essig- säure bestehen. Die entspr. Ni- und Co-Salze sind fast ausnahms- los sehr gut aus Alkohol kristallisierende Verbindungen.

Werden die beiden, dem mittelständigen C-Atom einer Form- azyl-Verbindung benachbarten N-Atome durch Methin-Gruppen ersetzt und ist R = —NO₂, so gelangt man zu Derivaten des Nitro- malondialdehyds. Wird dessen Na-Salz mit solchen Aminen, die in o-Stellung zur Amino-Gruppe komplexbildende Gruppen, z. B. die OH-Gruppe, tragen, umgesetzt, so werden gelbe Nitro-tri- methin-Farbstoffe erhalten, die — in wäßrigem Alkohol gelöst —

²⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 108 [1955].

²⁵⁾ Vgl. Chem. Ber. 88, 1284 [1955].

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 Reagens zur kolorimetrischen und papierchromatographischen Bestimmung von Aminosäuren.

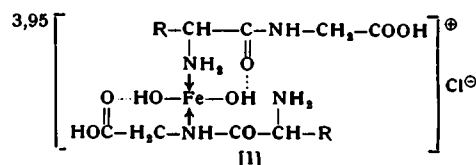
Die Sangersehen 2,4-Dinitrophenyl-aminosäuren zeigen ge- wisse, in ihrer hellgelben Farbe liegende Nachteile bei papierchro- matographischen und kolorimetrischen Bestimmungen. Wir ver- suchten daher, das 4-Fluor-1,3-dinitrobenzol (I) durch 4-Fluor-3- nitroazobenzol (II) oder 4-Fluor-3,2',4'-trinitroazobenzol (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 Aminosäuren 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 Amino- säuren und Humanalbumin, wobei die substituierten Aminosäuren in sehr guten Ausbeuten als orangerote bis rote Produkte erhalten werden. Die kolorimetrische Bestimmung von Verdünnungsreihen der DNP- und Trinitroazobenzol-Derivate des Glykokolls und der ε-Aminocaprinsäure zeigt, daß die mit III dargestellten Derivate für die Bestimmung kleiner Mengen wesentlich günstigere Eich- kurven als die DNP-Derivate ergeben und die Nachweisempfind- lichkeit um rund zwei Zehnerpotenzen gesteigert wird. Auch papierchromatographisch lassen sich die neuen Derivate gut trennen. Sie sind jedoch unter den Bedingungen der salzsauren Protein- hydrolyse nicht beständig, da hierbei die Azo-Gruppierung unter Bildung von 2,4-Dinitroanilin aufgespalten wird; die Aminosäure wird bei dieser Hydrolyse nicht zurückerhalten.

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

Disulfimide haben die allgemeine Konstitution (R·SO₂)₂NH 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 Pi- krate, von denen es ja auch welche von Kohlenwasserstoffen und Phenolen gibt, sind hier gefahrlos Schmelzpunkte und Elemen- taranalysen 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 hetero- cyclische Amine. Interessante Möglichkeiten ergeben sich in der Chemie der Alkaloide und Aminosäuren. Eine praktische Anwen- dung findet sich in der Identifizierung und Gehaltsbestimmung von Arzneimitteln. Die Herausarbeitung von Aminen aus Teer- ölen usw. mit Hilfe von Disulfimiden befindet sich in Arbeit.

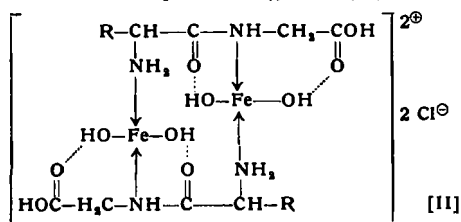
H.-J. BIELIG, Heidelberg/Freiburg/Br.: Koordinationsver- bindungen des Eisens mit Aminosäuren und Peptiden²⁶⁾.

In Dipeptide, wie Leucylglycin, läßt sich Eisen(III) stufenweise einlagern. Es entstehen mit FeCl₃ in wäßriger Lösung neben- einander Butanol-lösliches Dihydroxo-dileucylglycinoeisen(III)- chlorid [I] und methanol-lösliches Dileucylglycino-bis-(dihy- droxo-eisen(III))-dichlorid [II].



²⁶⁾ Vgl. auch Chem. Ber. 88, 1158 [1955].

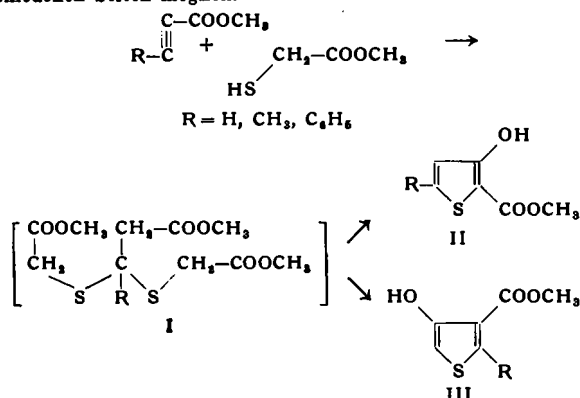
Nach seinen Eigenschaften, insbes. demselben Fe:N-Verhältnis und der gleichen magnetischen Suszeptibilität, erweist sich Ferritin²⁷⁾, das sich aus Apoferritin²⁸⁾, Eisen(II)-ammoniumsulfat



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

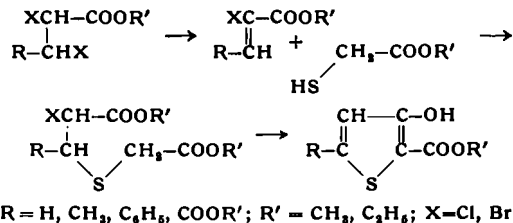
H. FIESELMANN, Erlangen: Über Oxythiophen-carbonsäureester.

3-Oxythiophen-2-carbonsäureester lassen sich aus Acetylen-carbonsäureestern und Thioglykolsäureestern mit Natriumalkoholat herstellen. Dabei erfolgt zunächst Anlagerung und dann sofortiger Ringschluß³¹⁾. Wie Votr. 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-dicarbonssäureester verlaufen Anlagerung und Ringschluß überraschend leicht bereits mit alkoholischer bzw. wäßriger Kalilauge in der Kälte. Hier wird nur der 3-Oxythiophen-2,5-dicarbonssäureester 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-Phenylendiamin.

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

aldehyd erhalten. Wurde die Kondensation von 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxyäthan mit o-Phenylendiamin in Äther ausgeführt, so konnten äquivalente Mengen Chinoxalin, 2-Diäthoxymethylbenzimidazol und Oxohinolin isoliert werden.

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

o-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-dibrom-methyl-naphthalin, wobei wahrscheinlich die Dibrommethyl-Gruppe in 2-Stellung steht.

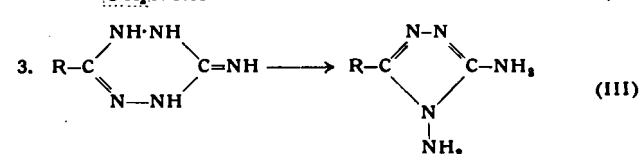
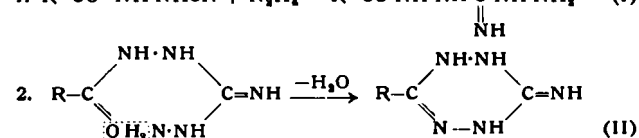
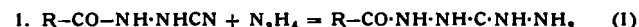
Analoge Bromierungen beim Durol führten je nach Versuchsbedingungen zu verschiedenen hoch bromierten Produkten; das gesuchte 1,2,4,5-Tetra-(dibrommethyl)-benzol befand sich darunter. Das nach Kulka erhaltene 1,2,4,5-Tetra-(chloromethyl)-benzol wurde in 1,2,4,5-Tetra-(oxy-methyl)-benzol umgewandelt, dessen 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-dicarbonssäure, der Pyridin-3,4-dicarbonssäure und der Chinolin-2,3-dicarbonssäure mit LiAlH₄ die entspr. Di-aldehyde 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^β-Cyansäurehydrazide.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf N^β-Cyansäurehydrazide 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 Ringverengung 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 -Alkylmercaptoacrylnitrile.

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 Triäthylamin allein oder in benzolischer Lösung entstehen die entspr. β -Alkylmercapto-acrylnitrile. 2.) Durch Destillation bei geeigneten Drucken, vor allem aber unter den Bedingungen der Umhalogenierung (Erwärmen mit KBr in Dimethylformamid) 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 -Alkylmercaptoacrylnitrilen die S-Alkyl-isocysteine entstehen. Zum Unterschied

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. Sörensen u. L. Birkofer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 73, 823 [1940].

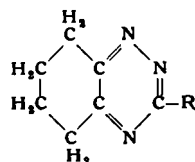
³¹⁾ H. Fiesseimann u. P. Schipprak, *Chem. Ber.* 87, 835 [1954]; dieselben u. L. Zeittler, *ebenda* 87, 841 [1954].

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 NH_3 . Der Mechanismus der unter Umlagerung verlaufenden HCl-Abspaltung aus den α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrilen wird diskutiert.

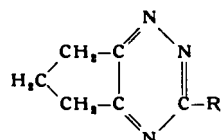
R. METZE, Berlin: Zur Darstellung alicyclisch kondensierter 1,2,4-Triazine.

Nachdem aus Monoacylhydrazonen 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 vorzusehen. Entweder entstand ein kondensiertes System mit einem neungliedrigen Heterocyclus oder es bildete sich das kondensierte 1,2,4-Triazin. Aus den bei durchschnittlich 160 °C entstandenen Reaktionsgemischen ließen sich nur kondensierte Triazine isolieren.



- I R = H (gelbes Öl; $Kp_{14} = 125^\circ$; Fp = 14 °C)
 II R = CH_3 (gelbe Nadeln; Fp = 77 °C)
 III R = C_6H_5 (gelbe Nadeln; Fp = 93 °C)

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 luftempfindlich, besonders jedoch die letzteren, die sich rasch dunkelbraun färben. Die Unbeständigkeit nimmt zu von den Phenyl- über die Methyl-Derivate zu den unsubstituierten Stammverbindungen.



- I R = H (gelbes Öl, das sich sehr schnell dunkelbraun färbt; $Kp_{11} = 109\text{--}111^\circ$)
 II R = CH_3 (fast farblose Nadeln, die sich bald braun färben, $Kp_{11} = 118\text{--}120^\circ$; Fp = 46–47 °C)
 III R = C_6H_5 (hellgelbe Nadeln; nur langsame Verfärbung; Fp = 100 °C)

Aus den Monoacylhydrazonen des Indandions-(1,2) konnten bisher noch keine kondensierten 1,2,4-Triazine (Abkömmlinge eines Triazafluorens) 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 allgem. Gemische von Phenylsulfaminsäuren und kernsulfonierten Anilinen auftreten, ist der erste Schritt dieser Reaktion in wäßrigem Methanol bei p_H 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. Elektronenakzeptor-Gruppen im Nitrosobenzol vergrößern die Reaktionsgeschwindigkeit; für die Reaktionskonstante ρ der Hammettschen 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. Metzke, Chem. Ber. 88, 772 [1955].

am 4. Juni 1955

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

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 Seltenen Erden durch Komplexbildung.

Die Darstellung zahlreicher neuer Th-Komplexe mit β -Diketonen³³) und Verbindungen verwandter Struktur durch Fällung aus methanolischer NH_3 -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 Seltenen Erden verwendet. Bei Gegenwart von Ce^{3+} , La^{3+} usw. fällt aus methanolischer Urotropin-Lösung, z. B. mit Dibenzoylmethan, ausgezeichnet kristallisiert und quantitativ der gelbe Thorium-Komplex ($p_H \sim 4$), während der bei der Alkoholyse des Urotropins entstehende Formaldehyd die Oxydation $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$ verhindert. Nach Verteilen des Formaldehyds, was zugleich mit einer Oxydation $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$ verbunden werden kann, fällt alsdann bei Zuführung von NH_3 quantitativ der rubinrote Ce(IV) -Komplex ($p_H \sim 8$), 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. Viohl).

Bei der Reduktion von schwefelsauren Selen(IV)-Lösungen mit Hydrazinsulfat bei Anwesenheit einer bekannten Menge Silber-Ionen fällt das Selen unter geeigneten Bedingungen quantitativ als Ag_2Se aus. Das überschüssige Silber wird mit Ammoniumrhodanid nach Volhard zurücktitriert. Größere Mengen Tellur stören die Bestimmung des Selen nicht, da es unter den gegebenen Bedingungen nicht als Ag_2Te 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 Absorptionsspektren wurde bereits von verschiedenen Forschern auch auf Gläser angewandt, wobei in erster Linie im sichtbaren Licht farbige Gläser Gegenstand der Untersuchungen waren. Vortr. 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 SiO_2 , B_2O_3 bzw. P_2O_5 mit einem basischen Oxyd M_2O oder MO . Allgemein wurde gefunden, daß Phosphat-Gläser über einen besonders weiten Wellenbereich durchlässig sind. Vergleicht man z. B. die Ultraviolett-Durchlässigkeit der Gläser MO-SiO_2 , $\text{MO-B}_2\text{O}_3$ und $\text{MO-P}_2\text{O}_5$ (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].

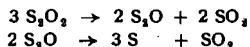
unter Mitverwendung von BeO noch Oxyd-Gemische extremer Zusammensetzung als Gläser erhalten werden, die einen ungewöhnlich niedrigen Gehalt an SiO₂, B₂O₃ oder P₂O₅, also an eigentlichen Glasbildnern, besaßen.

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

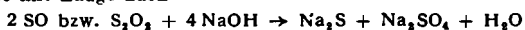
Das aus 3 LiR + SiCl₄ (R = p-(CH₃)₂N-C₆H₄-) darstellbare R₃SiCl, das Si-Analogon des Kristallvioletts im Hinblick auf das zentrale C-Atom, wurde in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Kristallviolett verglichen. R₃SiCl ist eine farblose, schön kristallisierende, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Verbindung vom Fp 232 °C. Die Si-Cl-Bindung ist vornehmlich homöopolar wie im SiCl₄ selbst: R₃SiCl läßt sich leicht umsetzen zu R₃SiOH, R₃SiOCH₃, R₃SiNH₂. Doppelte Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln, die eine Darstellung von R₃Si⁺-Salzen zum Ziele hatten, führten stets nur zu Zersetzungsprodukten. Messungen der Absorptionsspektren in CHCl₃ zeigen ein starkes Absorptionsmaximum im nahen UV. Das UR-Spektrum für R₃SiCl ist mit einer Carbenium-Struktur nicht gut zu vereinbaren; beim R₃SiCl und seinen Derivaten lassen sich die Banden den Schwingungen bekannter Atomgruppierungen zuordnen. Auch die Röntgenspektren von R₃SiCl und R₃SiCl₂ sprechen gegen eine Struktur analogie beider Verbindungen. Vom R₃SiOH und R₃SiNH₂ aus sind das Disiloxan R₃SiOSiR₃ bzw. Disilazan R₃SiNHSiR₃ darstellbar. Die von Combes 1896 durch Oxydation des R₃SiH mit Hg²⁺ angestellten Versuche, zu einem Si-Kristallviolett zu gelangen, ließen sich im wesentlichen bestätigen: sie führen nur bis zum R₃SiOH, als Hauptprodukt der Umsetzungen wurde das R₃HgCl 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 C₂J₄ aufzubauen, führten nur zur Umsetzungen 2 C₂J₄ + 6 LiR → C₂J₄ + 2 RJ + 2 LiJ + 4 LiR anstatt zu 2 R₃CJ + 6 LiJ. Titantetrachlorid reagierte mit LiR hauptsächlich nach 2 TiCl₄ + 2 LiR → 2 TiCl₃ + 2 LiCl + R₂.

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

A. R. Vasudeva Murthy³⁴) hat über Versuche berichtet, aus denen er auf die Existenz eines niederen Schwefeloxyds der Formel S₂O neben SO bzw. S₂O₃ 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



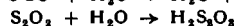
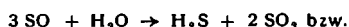
zu deuten. Nach bereits publizierten Versuchen³⁵), die von Evans und Mitarbeitern³⁶) bestätigt worden sind, tritt nur Kontraktion, jedoch keine Dilatation ein. Das weitere Argument SO bzw. S₂O müsse mit Lauge nach



reagieren, und da kein SO₄²⁻ entsteht, verlaufe die Reaktion nach



ist nicht stichhaltig, da SO bzw. S₂O₃ nach



reagiert.

In fester Phase soll nach Murthy durch Überleiten eines indifferenten Gasstromes über das orange-rote kondensierte Schwefelmonoxyd bei -30 °C das „überschüssige“ SO₂ entweichen und der Rückstand dann die Zusammensetzung S₂O 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 SO₂ aus dem kondensierten Oxyd abzupumpen als Murthy bei -30 °C fand. Die Zusammensetzung des Rückstands ist schwankend, erreicht aber nicht die Formel S₂O. Ein Stabilitätsbereich für S₂O wird nicht beobachtet. Der Rückstand bildet die bereits früher vom Verf. beschriebenen Polyschwefeloxyde.

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

Bei der Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit höherwertigen Metallchloriden entstehen nach Hayek³⁷) 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.

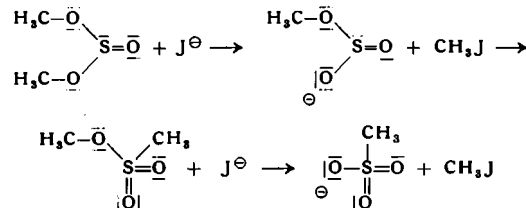
als Oxy-Polysulfate diskutiert worden, da z. B. Ti(SO₄)₃ und TiOS₂O₂ sowie Sb₂O(SO₄)₄ und (SbO₂)₃S₄O₁₃ dasselbe Analysenresultat haben.

Diese Frage läßt sich durch die Umsetzung dieser Verbindungen mit flüssigem NH₃ entscheiden. An bekannten Salzen der Di- und Trischwefelsäure wurde gezeigt, daß die Polysulfate zu den SO₃-Anlagerungsverbindungen gehören, die das SO₃ nur locker gebunden enthalten und dieses leicht auf Ammoniak übertragen, wobei Amidosulfonsäure entsteht. Demgegenüber enthalten normale Sulfate kein latentes Schwefeltrioxyd, sie bilden mit NH₃ keine Amidosulfonsäure, sondern nur Ammoniakate. Bei der Reaktion zwischen flüssigem NH₃ 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 Ti(SO₄)₂ zukommt.

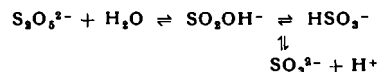
Weitere Versuche zeigten, daß Schwefeltrioxyd nicht in SO₃²⁺ und SO₄²⁻ dissoziiert. SO₃ reagiert mit NOCl in flüssigem SO₂ und in Nitromethan zu der Verbindung NOCl·2 SO₃, die als NO[S₂O₆Cl] aufzufassen ist.

H. KRIEGSMANN, Dresden: Ramanspektroskopische Untersuchungen zur Isomerie und Tautomerie der organischen Derivate der schwefligen Säure.

Von der schwefligen Säure leiten sich die isomeren Dialkylsulfite und Alkylsulfonsäure-ester ab. Ihnen entsprechen die alkylschwefligsauren Salze und die Alkylsulfonate. Von verschiedenen Seiten⁴⁰) sind Umlagerungen der Sulfite in die Sulfonsäure-Derivate diskutiert worden. Vom Vortr. aufgenommene Ramanspektren 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 Dimethylsulfite mit Wahrscheinlichkeit, 3 % mit Sicherheit nachweisen lassen. Auch nach monatelangem Stehen konnten in keinem der Sulfite-Derivate Sulfonsäure-Abkömmlinge nachgewiesen werden. R. Paetzold⁴¹) konnte bestätigen, daß auch bei erhöhten Temperaturen keine Umlagerung stattfindet. Die mehrfach beschriebenen Umlagerungen durch Jodide sind als Methylierung am Schwefel des Sulfite-Derivats aufzufassen, z. B.:



In den wäßrigen Lösungen saurer Sulfite fanden Simon und Waldmann⁴²) S₂O₆²⁻- und HSO₃⁻-Ionen mit SH-Bindung, daneben in geringer Konzentration SO₃²⁻-Ionen. Durch Vergleich mit den Spektren des Methylsulfonat- und Methylsulfite-Anions konnte Vortr. feststellen: Zwei Raman-Linien, die nach ihrem Verhalten beim Verdünnen und Alkalisieren der HSO₃⁻-Gruppe angehören, deren Zuordnung zu diesem Ion aber auf Schwierigkeiten bezügl. der Theorie der Schwingungsspektren stößt, sind als stärkste Linien des SO₃OH⁻-Ions anzusprechen. Demnach bestehen in den wäßrigen Lösungen der sauren Sulfite die Gleichgewichte:



SO₃OH⁻ und SO₃²⁻ liegen in erheblich geringerer Konzentration vor als S₂O₆²⁻ und HSO₃⁻.

H. HELLMANN, Tübingen: Synthese von Phosphorsäureestern der Oxyanthranilsäure.

Durch papierchromatographische Analyse fanden H. Hellmann und O. Wiss⁴³) 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. Vigelius 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-oxo-benzoesäure 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-oxo-benzoesäure, 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 blaviolette 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.

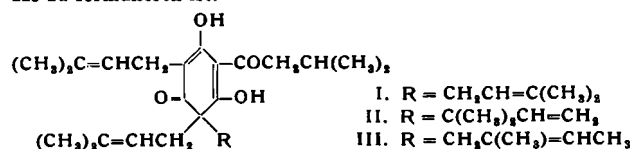
Der Wirkungsmechanismus der p-Aminosalicylsäure besteht in einer Verdrängung der p-Aminobenzoessäure im Bakterienstoffwechsel. Es wurde gefunden, daß ^{14}C -markierte p-Aminosalicylsäure an Stelle von p-Aminobenzoessäure zum Aufbau einer Pteroylglutaminsäure-Verbindung verwendet wird, die nach bisherigen Abbauprüfungen eine Tetrahydro-formylpteroyl-polyglutaminsäure ist, mit p-Aminosalicylsäure an Stelle von p-Aminobenzoessäure. 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-Aminobenzoessäure, 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 Wachstumsstoff und nicht für *Sc. faecalis* R.

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

W. RIÉDL, 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.



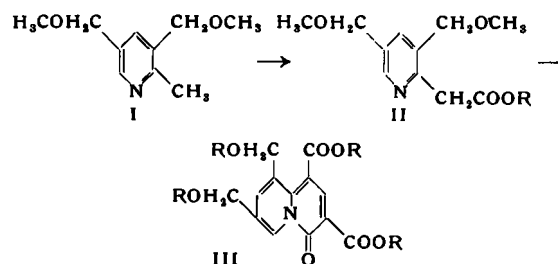
Diese Auffassung ergibt sich wie folgt: I erwies sich seiner Zeit nach allgemeinen Eigenschaften als identisch mit natürlichem Lupulon. Letzteres liefert bei der katalytischen Hydrierung Hexahydro-lupulon, Fp 141 °C⁴⁵⁾. Aus synthetischem I dagegen erhält man unter analogen Bedingungen ein Hexahydro-Produkt, Fp 110 °C. Der 110 °C-Körper konnte durch Synthese (Kerniso-

amylierung von Phlor-isovalerophenon) eindeutig als das 1-Isovaleryl-3,3,5-triisooamyl-cyclohexadien-1,5-diol-2,6-on-(4) identifiziert werden. Lupulon und Hexahydro-lupulon (Fp 141 °C) selbst können sich von synthetischem I (bzw. seinem Hexahydro-Produkt (Fp 110 °C)) nur in der Struktur einer der geminal-sitzenden C_6 -Seitenketten unterscheiden, denn es gelang natürliches Lupulon durch Hydrogenolyse (Abspaltung von 1 Mol Isopentan) und anschließende Kern-mono-isoamylierung in das synthetische Hexahydro-Produkt, Fp 110 °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.

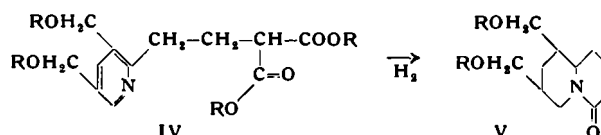
F. BOHLMANN, Braunschweig: Zur Synthese des Cytisins.

In Anlehnung an die Synthese des Tetrahydro-ehinolon⁴⁹⁾ wurde über das 3,5-Dimethoxymethyl-2-picolin und den entspr. Essigester II das substituierte Chinolon-Derivat III dargestellt; es fehlt hier nur noch ein N-Atom am Gerüst des Cytisins:

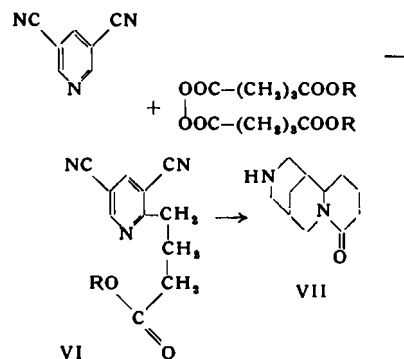


Die noch ausstehenden drei Stufen zur Überführung in das Cytisin werden bearbeitet.

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

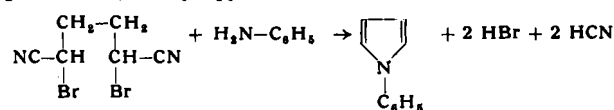


Auch hier fehlt nur noch das Brücken-N-Atom. Durch Zersetzung des Peroxyds des Glutarsäure-Halbesters in Gegenwart von Dinicotinsäure-dinitril wurde das Esterdinitril VI erhalten, das analog zur Synthese des Bispidins⁴⁹⁾ durch Hydrierung mit Raney-Nickel das Tetrahydrocytisin (VII) liefern sollte, das 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.

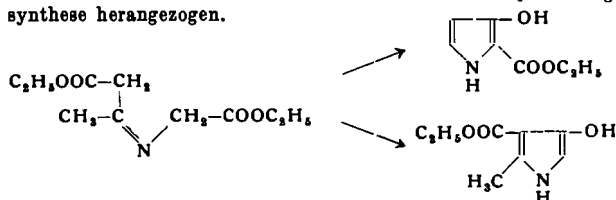
⁴⁶⁾ W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. 585, 38 [1954].

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

⁴⁸⁾ W. Riedl, Chem. Ber. 85, 692 [1952].

⁴⁹⁾ J. F. Carson, J. Amer. chem. Soc. 73, 1850 [1951].

Die Methode der Esterkondensation wurde zur Pyrrol-Ringsynthese herangezogen.

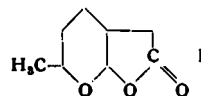


Man erhält dabei aus α -Aminosäureestern und β -Dicarbonyl-Verbindungen β -Oxypyrrole und zwar kann der Ringschluß je nach Substitution zu Gemischen oder einheitlichen Pyrrol-Derivaten führen.

F. KORTE und H. MACHLEIDT, Hamburg: *Synthesen in der Pyran-Reihe zum Konstitutionsbeweis des Gentiopikrins* (vorgetr. 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 -Keto-lactone 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-dicarboxymethoxy-tetrahydrofuran. α -Äthoxalyl- δ -caprolactone zeigen einen neuen Umlagerungstyp unter Ringverengung und Bildung von 2-Carbomethoxy-2-(α -oxycarbomethoxy)-5-methyl-tetrahydrofuran-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 Radiowellen-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_2 -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 Molekeln, die im übrigen äußerst wertvoll für das Studium des Bindungscharakters sind. Bei freien Radikalen und Metallionen kann die Elektronendichte der ungepaarten Elektronen am Kernort bestimmt werden (Triphenylmethyl, Triphenylamin, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+}). Aus Mikrowellenspektren und Kernresonanzen wurden die Potentialschranken 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 Molekeluhr 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 Glasdüngemittel 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

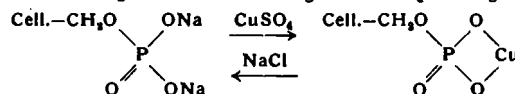
Prozentgehalt an Mikronährstoffen in Gläsern

P_2O_5 , 5% Fe_2O_3 , 4% MnO_2 , 8,2% CaO , 8,2% MgO , 9,2% 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. (Glas-techn. Ber. 28, 194 [1955]). —Mgl. (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 alkali- 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: $(\text{CF}_3)_3\text{PCl}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = (\text{CF}_3)_3\text{PO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$, mit 70proz. 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 Natriumtrifluor-methylphosphonat. (J. chem. Soc. [London] 1955, 574). —Ma. (Rd 557)

Kontinuierlicher 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. Lagermalm, A. Svedmyr und K. G. Thorsson bei virusinfizierten Gewebeskulturen. Die Virusstämme, die diese Veränderung bewirkten, wurden aus entzündeten Lymphknoten isoliert. Die Feinstruktur der infizierten Zellen wurde durch ein Elektronen-