

Chemische Gesellschaft in der DDR

Die Hauptjahrestagung der Gesellschaft fand vom 18. bis 25. Oktober 1955 in Leipzig statt.

Aus den Vorträgen:

am 19. Oktober 1955

J. GOUBEAU, Stuttgart: Mehrfachbindungen bei Elementen der 2. Achterperiode.

Da Mehrfachbindungen gegenüber Einfachbindungen (σ -Bindungen) durch ein „Mehr“ an Bindung (π -Bindung) charakterisiert sind, so ist für die Diskussion höherer Bindungsordnungen, besonders in der 2. Achterperiode, eine genaue Kenntnis der Einfachbindungen notwendig.

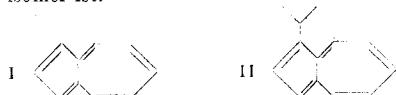
Als experimentelle Grundlage werden die aus den Molekelspektren berechneten Kraftkonstanten benutzt. Während sich bei den Hydriden und Alkyl-Verbindungen sehr einfache Beziehungen zwischen der Kraftkonstante und der Stellung der Elemente im Periodensystem ergeben, die zu einfachen empirischen Formeln führen (K. W. F. Kohlrausch und H. Siebert), treten z. B. bei den Halogen-Verbindungen starke Abweichungen auf. Diese können mit einem abweichenden Bindungstyp erklärt werden: Bei den Alkyl-Verbindungen und Hydriden handelt es sich um die Überlappung von sp^3 -Hybridbahnen, während bei NF_3 , OF_2 und F_2 mehr oder weniger Überlappungen von p-Bahnen vorliegen, die kleinere Kraftkonstanten bedingen. Mit Hilfe einer einfachen empirischen Korrekturformel, bei der die freien Elektronenpaare berücksichtigt werden, lassen sich diese Unterschiede in den σ -Bindungen berücksichtigen. Damit lassen sich die Bindungsverhältnisse in der ersten Achterperiode weitgehend verstehen, auch diejenigen von Mehrfachbindungen.

Überträgt man diese Erkenntnisse auf die Elemente der 2. Achterperiode, so zeigen sich deutlich Abweichungen im Sinne eines „Mehr an Bindung“. Da dieses Mehr an Bindung mit steigender Elektronegativität zunimmt, wie es bei allen bisherigen Regeln über Kraftkonstanten bekannt ist, darf darin ein sicherer Nachweis von Mehrfachbindungen in der 2. Achterperiode gesehen werden. Besonders deutlich sind diese Effekte bei Sauerstoff-Verbindungen, wie aus den Arbeiten von A. Simon und H. Siebert bekannt ist. An Hand der Chloride der 1. Achterperiode und der Fluoride der 2. Achterperiode wurden die Verhältnisse im Einzelnen diskutiert.

W. TREIBS und R. KLIMKE, Leipzig: Über die Synthese von Azulenen durch drucklose katalytische Dehydrierung.

Bei Cyclodehydrierung von n- und iso-Butan über einem Chromoxyd-Katalysator bei 600°C wird neben Aromaten 4,7-Dimethyl-azulen (I) erhalten, das auch bei der großtechnischen Dehydrierung niederer Paraffinkohlenwasserstoffe (W. Treibs und R. Klimke) entsteht.

Die Cyclodehydrierung von n- und iso-Pentanen und n- und iso-Pentenen führt zu 1-Isopropyl-4,8-Dimethylazulen II, das dem Guajazulen aus natürlichen Sesquiterpenen (Guajol, Gurjunen) isomer ist.



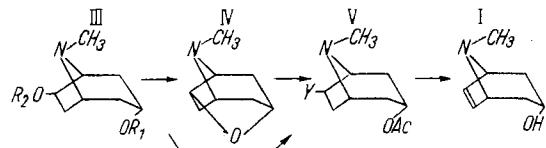
Versuche bewiesen, daß bei n-Paraffinen zunächst Isomerisation eintritt. Das Hauptazulen des Braunkohlenschwelteers, das Guajazulen (W. Treibs u. K. Krumholz), ist demnach nicht synthetisch aus kleinen Bruchstücken bei der Verschmelzung, sondern aus Proazulen der Braunkohle, die in irgend einer Form den Inkohlungsvorgang überdauerten, entstanden.

G. FODOR, J. TÓTH, I. KOCZOR und I. VINCZE, Szeged: Synthese von Trop-6-en-3- α -ol, eines vermuteten Zwischenproduktes der Tropanalalkoid-Bildung.

Trop-6-en-3- α -ol (I), ein von Cromwell (1943) und Preobraschenski (1945) vermutetes Zwischenprodukt bei der Bildung natürlicher Tropanalalkoide, stellten die Vortr. erstmalig dar.

1.) (\pm) 3 α , 6 β -Dioxy-tropan (IIIa) wurde über Tropenoxyd (IV), Ringspaltung mittels Acetylchlorid zu 3-Acetoxy-6 β -brom-tropan (Va) und HBr-Abspaltung in Acetyl-(I) überführt. 2.) (\pm) 6 β -Oxytropinon (IIa) lieferte ein Phenylurethan (IIb), das nach Druckhydrieren zu (IIIc), Acetylieren zu (Vb) und Vakuumde-

stillation das Monoacetat (IIIc) lieferte. Tosylierung und Detosylierung von (Vc) ergab Acetyl-(I) glatt. Diese zweite Methode ergab bei Behandlung von (IIIc) mit Isovalerylchlorid und thermischer Zersetzung racemisches Valeroidin (IIId).



a) $R_1 = R_2 = H$, b) $R_1 = Ac$, $R_2 = C_6H_5NHCO$; c) $R_1 = Ac$, $R_2 = H$,
d) $R_1 = i\text{-Valeryl}$, $R_2 = H$; e) $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$,
 $Y = Br$ (a); C_6H_5NHCO (b), TsO (c).

Diese neue Methode zur vorübergehenden Blockierung von OH-Gruppen erwies sich verallgemeinerungsfähig.

Mikrohydrieren von Acetyl-(I) ergab Tropinacetat. (I)-Acetat reagierte unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff mit Phthalopersäure und ergibt das N-Oxyd, das man weiter zum N-Oxyd-epoxyd oxydiert. Andererseits konnte man Scopin zum erstenmal zu 3-Acyl-scopin „zurückacylieren“. Weitere Untersuchungen sind vorgesehen.

R. LUKĚŠ, Prag: Über die Wallach-Leuckartsche Reaktion in der Pyridin-Reihe.

Während Pyridin und β -Picolin bei der Reduktion mit Ameisensäure-Kaliumformiat etwa gleiche Teile Tetrahydro- und Hexahydrobase liefern, sinkt die Menge der Tetrahydrobasen beim α -Picolin und bes. beim α, α' -Lutidin auf 26,5 % bzw. 5,3 % (bezogen auf die Gesamtmenge der basischen Hydroprodukte). Demgegenüber steigt die Menge der Tetrahydrobase beim γ -Picolin auf 86 %, während die Hexahydrobase nicht isolierbar ist. Die Methyl-Gruppen behindern also den Eintritt des ersten Wasserstoff-Atoms an die betr. Kohlenstoffatome. Bei 2,4,6-Kollidin, wo die Kohlenstoffatome in α - und γ -Stellung gleichwertig sind, entstehen wieder gleiche Teile Tetrahydro- und Hexahydrobase.

Die Betaine der N-Pyridinfettsäuren verhalten sich bei dieser Reduktion je nach der Entfernung der basischen Gruppe vom Carboxyl. So liefert das Pyridinessigsäure-betain unter Abspaltung von CO_2 die gleichen Produkte wie N-Methyl-pyridiniumformiat, hingegen spalten β -Pyridin-N-propionsäurebetain und γ -Pyridin-N-buttersäurebetain Pyridin ab, das weiter nicht angegriffen wird. Die aliphatischen Reste treten in Form von Acrylsäure oder deren Derivate bzw. von Butyrolacton in den Reaktionsprodukten auf.

Das aus Furfurol leicht darstellbare N-Phenyl- β -oxypyridiniumchlorid liefert bei der Reduktion mit Ameisensäure-Kaliumformiat glatt das 1-Phenyl-3-oxypiperidin, ohne daß die Bildung von Tetrahydro-Derivaten nachweisbar wäre.

G. RANKOFF und A. POPOW, Sofia: Alkydharze auf Basis der 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure.

Die Veresterung des 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids mit Glycerin in 3-Stellung verläuft sehr rasch. Es bilden sich Säureglyceride und später tritt eine Polykondensationsreaktion vom Typ 3:2 ein, die zu thermoreaktiven Harzen führt, welche bei längerem Erhitzen unschmelzbar und in organischen Lösungsmitteln unlöslich werden. Es wurde daraus eine neue Methode zur Herstellung von mit Ölen modifizierten Lackharzen geschaffen, die in gleichzeitigem Erhitzen von Öl, Glycerin und dem Anhydrid der 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure besteht. Die neuen Lacke übertreffen die in der Praxis verwendeten modifizierten Glyptalharze in mehrfacher Hinsicht.

W. LANGENBECK, Halle und Rostock: Über Mischsalzkontakte und ihre Anwendung.

Zur Herstellung besonders aktiver und zugleich stabiler Metallkontakte wurden Mischkristalle der Formate und Oxalate von Nickel, Kobalt und Kupfer einerseits sowie Magnesium, Zink und Calcium andererseits verwendet. Diese Mischkristalle wurden im Wasserstoff-Strom zwischen 230°C und 350°C zersetzt, wobei das edlere Metall in den metallischen Zustand überging, das unedle entweder als Salz unverändert blieb oder aber in das Oxyd verwandelt wurde. Die so gewonnenen Nickel-Magnesium- und Nickel-Zink-Mischsalzkontakte waren vorzügliche Hydrier-

katalysatoren. Die Nickel-Magnesium-Mischoxalat-Kontakte ($\text{Ni} : \text{Mg} = 1 : 1$) waren fünf- bis zehnmal so aktiv wie *Raney*-Nickel und dürften die aktivsten bisher dargestellten Nickelkontakte sein. Benzol ließ sich in der Gasphase bei 120°C rasch und mit 90 % Ausbeute zu Cyclohexan hydrieren. Die Kupfer-Calcium-Mischformikontakte waren sehr aktiv bei der Dehydrierung prim. Alkohole zu Aldehyden. Bei 300°C war das Dehydrierungsgleichgewicht erreicht.

Zu Prioritätsansprüchen von Dr. *Roelen*, Oberhausen-Holten, wird vom Vortr. bemerkt, daß Mischsalzkontakte mit organischen reduzierenden Anionen bisher weder in der wissenschaftlichen Literatur noch in der Patentliteratur von ihm beschrieben worden seien.

E. THILO und G. KRÜGER, Berlin-Adlershof: *Über Kondensationsgleichgewichte von Alkali-Hydrogensilicaten in gesättigten Salzlösungen* (vorgetr. von E. Thilo).

Durch pH -Messungen und Bestimmung der Erniedrigung der Umwandlungstemperatur von Natriumsulfat durch Natriumsilicate wird festgestellt, daß die Natriumsilicate, die mehr als 1 Atom Na pro Atom Si enthalten, nur bis zu einem Gleichgewicht zwischen $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ und $\text{Na}[\text{H}_3\text{SiO}_4]$ hydrolysieren.

In Salzen, die zwischen 1 und 2 Atome Na pro Atom Si enthalten, ist die Konzentration an $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ bzw. $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ -Ionen praktisch gleich der Hydroxylionen-Konzentration. Während $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ bzw. die $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ -Ionen im ganzen Konzentrationsgebiet monomer vorliegen, tritt bei den $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ -Ionen eine mit der Konzentration zunehmende Kondensation bis zum Tetramer ein.

In Lösungen, die mehr als 1 Si pro 1 Atom Na enthalten, nimmt der Kondensationsgrad mit zunehmendem Gehalt an Kieselsäure sehr viel stärker als linear zu. In erster Näherung derart, daß pro Mol zugefügtem H_4SiO_4 der Kondensationsgrad zunächst um 5 Einheiten, beim höherem H_4SiO_4 -Gehalt aber noch stärker zunimmt.

Beim Verdünnen der Kieselsäure-reicherer Lösungen fällt Natrium-haltige Kieselsäure aus, und zwar um so eher und um so mehr, je kleiner das Natrium-Silicium-Verhältnis in der Lösung ist. Bei extremer Verdünnung bleibt nur $\text{Na}[\text{H}_3\text{SiO}_4]$ in der Lösung.

E. THILO und W. WIEKER, Berlin-Adlershof: *Hydrolyse kondensierter Phosphate* (vorgetr. von W. Wieker).

Nach Arbeiten von *Bell*¹) und *Thilo* und Mitarbeitern²) ist bekannt, daß Polyphosphate bei der Hydrolyse in alkalischen Medium in Mono- und Trimetaphosphat übergehen. Es wird versucht, eine Deutung dafür zu finden, wie aus dem kettenförmigen Anion der Polyphosphate das ringförmige Anion des Trimetaphosphates bei der Hydrolyse entstehen kann.

Die Hydrolysen der verschiedenen kondensierten Phosphate erweisen sich als Reaktionen erster Ordnung, deren Geschwindigkeiten stark vom pH abhängen. In neutralem Medium bilden sich jeweils 1 Mol Mono- auf 1 Mol Trimetaphosphat und außerdem entstehen pro Moleköl Monophosphat je nur 1 titrierbares H-Ion. Es ergibt sich der Schluß, daß die Hydrolyse der Polyphosphatkette in neutralem Medium nur vom Ende her eintritt, weil sich bei Hydrolysen, die statistisch an beliebigen Kettenstellen angreifen würden, 3 H-Atome pro gebildetem Monophosphat entstehen müßten. Eine Diskussion des Hydrolysemechanismus führt zu einem sehr verständlichen Bild von der mit der Monophosphat-Bildung gekoppelten Entstehung von Trimetaphosphat.

Außerdem wird verständlich, daß gleichzeitig, wie jetzt nachgewiesen, bei der Hydrolyse von Polyphosphaten auch kleine Mengen von Tetrametaphosphat entstehen und daß die Bildung von Trimeta- nur aus Polyphosphat mit Kondensationsgraden $n \geq 5$ geschieht.

Schließlich wird gezeigt, daß die Hydrolyse von Polyphosphaten in saurem Medium mit zunehmendem pH nach einem anderen Mechanismus vor sich geht, bei welchem Oligophosphate mittleren Kondensationsgrades entstehen.

L. KOLDITZ, Berlin: *Das $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ und das $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$* .

Aus Arsentrifluorid und Chlor entsteht bei 0°C eine kristalline Substanz mit dem Atomverhältnis von As : Cl : F = 1 : 2 : 3. Eine quantitative Analyse ist erst nach Aufschluß mit metallischem Natrium möglich. Rein chemisch wird bewiesen, daß der Substanz die Struktur $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ zukommt. Die analoge Phosphor-Verbindung $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$ erhält man aus Phosphor(V)-chlorid, $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_4]^-$, in AsCl_3 als Lösungsmittel durch Zugabe einer äquivalenten Menge an AsF_3 . Zunächst tritt dabei nur im $[\text{PCl}_4]^-$ -Ion ein Halogen austausch ein. Das $[\text{PCl}_4]^+$ -Ion reagiert

¹) R. N. Bell, Ind. Engng. Chem. 39, 136 [1947].

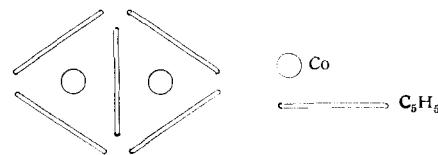
²) E. Thilo, diese Ztschr. 64, 510 [1952]; 67, 14 [1955].

später mit überschüssigem Arsentrifluorid, wobei PF_5 frei wird. Das $[\text{AsCl}_4]^+$ -Ion ist gegenüber AsF_3 beständig. Die Arsen-Verbindung zeigt in AsF_3 , die Phosphor-Verbindung in Acetonitril elektrolytische Leitfähigkeit. $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ reagiert mit Acetonitril. Die beiden neuen Verbindungen sind sehr hygroskopisch und geben mit Wasser eine heftige Reaktion. Sie sind schwer löslich in Arsentrifluorid, Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid. Die Arsen-Verbindung ist ein gutes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hexafluarsilicaten, die Phosphor-Verbindung für die Darstellung von Hexafluorophosphaten und PF_5 . Der Zersetzungspunkt des $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$ liegt bei etwa 130°C , der des $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ bei ca. 160°C .

E. O. FISCHER, München: *Über ein Di-kobalt-penta-cyclopentadienyl.*

Durch Umsetzung von Salzen des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ mit Alkali-cyclopentadienylen in geeigneten Lösungsmitteln wie z. B. flüssigem NH_3 oder Tetrahydrofuran wurde ein rotbraunes, Hydrolyse-beständiges, in organischen Solventien vorzüglich lösliches $\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_5$ erhalten. Es ist dipollos, in kristallinem Zustand diamagnetisch und in benzinischer Lösung paramagnetisch mit einem ungepaarten Elektron. Neben den schon länger bekannten reinen Metall-cyclopentadienylen der Zusammensetzung MeC_5H_5 , $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ stellt es einen neuen, nun erstmal zweikernigen Verbindungstyp dieser Klasse dar.

Für den Komplex sind im Sinne der beistehenden schematischen Struktur



zwei jeweils trigonal prismatic durch drei Cyclopentadienyl-Ringegebenen zentrisch eingeschlossene Co-Atome anzunehmen, wobei der Mittelring brückenartig nach beiden Seiten gleich wirkt. Die Prismenachsen dürfen parallel oder noch wahrscheinlicher senkrecht zueinander stehen.

Das Vorliegen zweier bis auf ein Fehlelektron Krypton-konfigurierter Metallatome, welche durch Einbeziehung diesmal nur mehr eines Teiles der Ring- π -Elektronen entsprechend derem starken Überschuß zustandekommen, ist anzunehmen.

Ein vor kurzem dargestelltes diamagnetisches $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Doppelkegelstruktur und Krypton-Konfiguration des Metalls bestätigt nachhaltig die Tendenz der Durchdringungskomplexbildung zwischen Aromaten und geeigneten Übergangsmetallen unter möglichster Annäherung an eine Edelgaskonfiguration.

R. HOLST, Bitterfeld: *Titan-Herstellung aus TiCl_4 im Vakuum.*

Titan wird bevorzugt aus TiCl_4 hergestellt, indem man es mit Natrium oder häufiger Magnesium reduziert (*Kroll*-Verfahren). Notwendig ist dabei entweder ein Schutzgas oder Vakuum. Vortr. berichtete über kleintechnische Versuche zur Herstellung von Titan-Schwamm nach einer in Bitterfeld entwickelten Methode, die Vakuum anwendet.

Die Reaktion gelingt in einem elektrisch beheizten Ofen bei ca. 800°C . Das TiCl_4 wurde in den ersten Versuchen als flüssige Phase in den evakuierten und aufgeheizten Reaktionsraum gegeben. Die Versuchsergebnisse befriedigten nicht, weil sich der entstehende Metallschwamm an der gesamten Retortenwandung abschied. Zum anderen entsprachen die TiCl_4 -Einlaßventile nicht den Forderungen, die beim Arbeiten im hohen Vakuum an sie gestellt werden mußten.

Die Versuchsanordnung wurde dahin abgeändert, daß das TiCl_4 in Gasphase in den Reaktionsraum gegeben wurde und eine ventillose Verbindung vom TiCl_4 -Vorratsgefäß zur Retorte hergestellt wurde. Das TiCl_4 -Vorratsgefäß ist doppelwandig ausgeführt, damit das Chlorid bei entsprechender Kühlung in die feste Phase überführt werden kann, bzw. durch geeignete Aufheizung mit Wasser oder Dampf dem flüssigen Chlorid der Dampfdruck erzielt wird, der für einen geregelten Ablauf der Reaktion notwendig ist.

Es wurde gefunden, daß ein Kegel am Ende des TiCl_4 -Einleitungsrohres den Gasstrom bei geeigneter Strömungsgeschwindigkeit so lenkt, daß die Reaktion nur im Einsatziegel der Retorte stattfindet. Nach Ablauf der Reaktion wird das gebildete MgCl_2 in den oberen gekühlten Teil der Retorte destilliert.

am 20. Oktober 1955

A. LÜTTRINGHAUS, R. MECKE, ROLF MECKE und J. GROHMAN, Freiburg/Br.: *Infrarotspektroskopische und dielektrische Untersuchungen an Thion-Verbindungen* (vorgetragen von Rolf Mecke).

Im Rahmen von Untersuchungen an Thion-Verbindungen wurde die C=S-Valenzschwingung als weniger charakteristisch und weniger lagekonstant gefunden als die C=O-Valenzschwingung in Verbindungsreihen verschiedenen Typs³⁾. Am schwierigsten erscheint die Zuordnung bei Harnstoffen, Säureamiden, Lactamen und anderen Stoffen mit der Peptidbindung $-\text{C}-\text{N}-\text{H}$ bzw. den

Thio-Analogen, bei denen neben einer leicht deutbaren Carbonyl-Absorption im 1600 cm^{-1} Gebiet bzw. einer schwieriger erkennbaren C=S-Absorption im Bereich von etwa $1100-1400 \text{ cm}^{-1}$ eine weitere Bande bei ca. 1550 cm^{-1} auftritt, die charakteristisch ist für die Gruppierung



Diese ist für $\text{X} = \text{S}$ immer intensiv, für $\text{X} = \text{O}$ häufig nicht auffindbar. Keine der bisherigen Zuordnungstheorien kann eine restlos befriedigende Deutung geben.

Bei dielektrischen Messungen an Verbindungen des Typs



drückt bei symmetrischem Bau der Moleköl die Differenz der Dipolmomente ($\Delta\mu$) angenähert die Differenz der Gruppenmomente μ_{CO} und μ_{CS} aus. Diese Momentendifferenz ist nicht konstant, sondern erweist sich als abhängig von der Art des Substituenten $\text{R}^4)$. Bei Elektronenspendern nimmt $\Delta\mu$ hohe, positive Werte an, während beim Übergang zu Elektronensaugern $\Delta\mu$ kleiner wird und sogar negative Werte annehmen kann. Die Befunde deuten auf eine starke Beeinflussung der π -Elektronen in der C=S-Bindung hin.

G. SCHOTT, Rostock: *Die Hybridisierung und ihr Einfluß auf Valenz und Struktur.*

Es wird gezeigt, welche umfangreiche Bedeutung der Begriff der Hybridisierung auch über die Chemie des C hinaus in der anorganischen Chemie zur rationalen Betrachtung struktureller Probleme zu gewinnen vermag. Die Hybridisierung hat ihre Ursache in dem Bestreben der Elektronenhülle eines gebundenen Atoms, mit dem Bindungspartner eine möglichst starke Überlappung zu erzielen. Das Ausmaß der Hybridisierung wird unter anderem durch das Bestreben bestimmt, die durch die unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner bedingte Elementpolarität durch die inner-atomare Hybridpolarität innerhalb einer Bindungsrichtung möglichst weitgehend zu kompensieren. Die Dipolmomente von Molekülen haben deshalb ihre Ursache meist weniger in den Polaritäten bestimmter Bindungen, sondern in denen hybridisierter freier Elektronenpaare.

Abschließend wird die mit dem Atomgewicht abnehmende Tendenz homologer Hauptgruppenelemente zur Realisierung der höchsten Wertigkeitsstufe, für die es bisher noch keine befriedigende Erklärung gibt, mit der abnehmenden Hybridisierungstendenz in Zusammenhang gebracht und strukturelles Untersuchungsmaterial angeführt.

H.-J. HENKEL, Jena: *Über Photoleitfähigkeit der α,β -Diaryläthylene.*

Trans-Stilben und seine Derivate zeigen auf Grund ihrer π -Elektronensysteme Halbleitereigenschaften. Bei Bestrahlung wird eine Photoleitfähigkeit hervorgerufen, deren spektrale Abhängigkeit dem UV-Absorptionspektrum entspricht. Der thermisch erregte Dunkelstrom nimmt exponentiell mit steigender Temperatur zu. Die ermittelten optischen und thermischen Anregungsenergien lassen sich unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips miteinander vergleichen.

Stilben-Kristalle zeigen eine Abhängigkeit des Photostromes von der Kristallrichtung. In der Spaltebene ist die Leitfähigkeit richtungsunabhängig, senkrecht zur Spaltebene jedoch erheblich geringer. Unter Berücksichtigung der kristallographischen Untersuchungen von Robertson und Woodward lässt dieses Ergebnis den Schluß zu, daß eine Elektronenübertragung in Richtung der Längsachse der Moleküle zurücktritt.

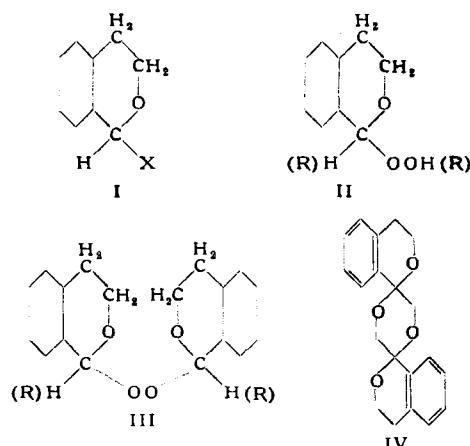
Durch sterische Mesomeriehinderung beim α -Methylstilben werden derartige Halbleitereigenschaften unterdrückt.

³⁾ R. Mecke, R. Mecke u. A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. 10b, 367 [1955].

⁴⁾ A. Lüttringhaus u. J. Grohmann, ebenda 10b, 365 [1955].

A. RIECHE (mit E. SCHMITZ), Berlin-Adlershof: *Untersuchungen über Isochromane und ihre Autoxydation.*

Im Rahmen einer Untersuchung über die Autoxydation von Äthern und Acetalen und die Natur der entstehenden Peroxyde wurden Verbindungen der Isochroman-Reihe (I) untersucht⁵⁾.



Diese tragen an der oxydierbaren CH_2 -Gruppe einen aktivierenden Phenyl-Rest und ein Äthersauerstoff-Atom. Eine Fülle von Umsetzungen und neuen Abwandlungsprodukten des Isochromans wurde gefunden, wobei meist von dem sehr reaktionsfähigen 1-Brom-iso chroman (I, $\text{X} = \text{Br}$), das den Charakter eines Säurebromids hat, ausgegangen wurde⁵⁾. Bei der Bromierung des 1-Methyliso chromans ($\text{X} = \text{CH}_3$) und durch anschließende Verseifung entstehen *cis-trans*-Isomere eines bisher noch nicht bekannten Typs von polycyclischen Dispiro-Dioxanen, die sehr beständig sind (z. B. IV).

Aus autoxydiertem Isochroman konnte Isochromanyl-hydroperoxyd (II) isoliert werden, das auch synthetisch aus 1-Halogen-, bzw. 1-Oxyiso chroman und H_2O_2 erhalten wird. Mit Alkylhydroperoxyden HOOR wurden unsymmetrische Isochromanyl-alkylperoxyde (III) erhalten. Diese Reaktion stellt einen neuen Syntheseweg für Peroxyde dar. Bemerkenswert ist der leichte Übergang von Isochromanyl-hydroperoxyden in Di-isochromanylperoxyde (III) unter Abspaltung von H_2O_2 .

H. FÜRST, Dresden: *Langkettige Pyridin-Derivate* (mit H.-J. Dietz, R. Gluch und Kl. Schwellick).

Bei der Synthese von 3-Alkyl-oxypyridinen (Alkyl = C_3 bis C_{12}) aus Natrium-3-pyridolat und Alkylhalogenid wurden nebenher wasserlösliche Verbindungen erhalten, die Eigenschaften von N-n-Alkyl-3-pyridolbetainen aufwiesen. Bei der Synthese der ähnlichen 3-Alkyl-thioäther des Pyridins (Alkyl = C_1 bis C_{16}) bilden sich keine Nebenprodukte. Die Acylierung des 3-Pyridols lieferte neue langkettige 3-Acyl-oxypyridine, aus 3¹-Brom-3-picolin und Fettaminen entstanden 3¹-Alkylamino-3-picoline.

Zum Vergleich dienten langkettige 2-Alkyloxy-Verbindungen, hergestellt aus 2-Chlorpyridin und Fettalkoholat. Die Reinheit der 2-Alkyl-oxypyridine und die Abwesenheit der entsprechenden N-Alkyl-pyridone konnte chemisch und spektrometrisch (UV- und IR-Bereich) bewiesen werden.

Sämtliche Verbindungen wurden mit Toluolsulfonsäure-methylester und Dimethylsulfat in die tert. Imoniumsalze übergeführt, die z. T. in wässrigen Lösungen oberflächenaktiv und biozid sind.

K. TÄUFEL, H. IWAINSKY und H. RUTTLUFF, Potsdam-Rehbrücke: *Reversion der Saccharide und Transglycosidierung im sauren Milieu.*

Die enzymatische Hydrolyse der Oligo- und Polysaccharide ist von intermediären „Übertragungsreaktionen“ begleitet, bei denen die primären Spaltprodukte der Saccharide auf andere Saccharide übertragen werden. Die gebildeten neuen Produkte sind weitgehend konzentrationsunabhängig, aber instabil; bei beendeter Hydrolyse sind sie wieder abgebaut.

Der Literatur nach wird der bei der sauren Hydrolyse der Saccharide eintretende Abbau von einer von Zuckerkonzentration, Einwirkungszeit und -temperatur, pH der Lösung abhängigen Resynthese begleitet, die sich nach eigenen Feststellungen nicht nur auf gleichartige, sondern auch auf ungleichartige Saccharide erstreckt (gemischte Reversion). Dieser Reversion überlagert sich nach systematischen Versuchen (insbes. an Cellobiose) ein weiterer Prozeß. Bevor beim sauren Abbau der Cellobiose in der Hitze sekundär gebildete höhere Reversionsprodukte in Erscheinung treten

⁵⁾ Vgl. A. Rieche u. E. Schmitz, diese Ztschr. 67, 273 [1955].

ten, manifestieren sich eindeutig andere höhermolekulare Saccharide, die beim Fortgang der Hydrolyse vermutlich verschwinden; die Reversionsprodukte werden nun erst nachweisbar. Alle Befunde sprechen dafür, daß bei der sauren Hydrolyse der Saccharide „Übertragungsreaktionen“ in ähnlicher Weise stattfinden wie bei der enzymatischen Hydrolyse.

H. THIELSCH, Rodleben: *Zur Kenntnis der Phthalaldehydsäure*.

Die technisch leicht zugänglich gewordene Phthalaldehydsäure reagiert tautomer, und zwar in der Oxylacton-Form bzw. in der Aldehydsäure-Form. Die in der Literatur vorhandenen Widersprüche bezüglich der Herstellung von Estern bzw. Pseudoestern der Phthalaldehydsäure werden aufgeklärt und die Gewinnung einer Anzahl Ester, Pseudoester sowie Ester-cycloäthylenacetale der Phthalaldehydsäure wird beschrieben. Das bequem herstellbare Phthalaldehydsäure-oxim kann zur Gewinnung von Kupfer-phthalocyanin-Farbstoffen oder Phthalimid verwendet werden. Durch Kondensation von Phthalaldehydsäure mit Ketonen werden α, β -ungesättigte Keto-mono- bzw. -dicarbonsäuren erhalten, die durch katalytische Hydrierung in die entspr. gesättigten Ketosäuren überführt werden. Die Veresterung der gesättigten Ketosäuren mit Glykol und primären einwertigen Alkoholen liefert hochwertige Weichmacher.

G. REICH, Flöha/Sa.: *Über die Bindung phenolischer synthetischer Gerbstoffe an Kollagen*.

Die von **G. Otto**⁶⁾ entwickelten Vorstellungen über die Bindung aromatischer Substanzen an Eiweiß wurden durch Untersuchungen an den Aufbauelementen technisch wichtiger phenolischer Syntane nachgeprüft. Die Oxyaryl selbst ergeben nur unter geeigneten Arbeitsbedingungen Leder, wobei die Schrumpfungs-temperatur nur geringfügig erhöht wird. Dabei werden mehrwertige Phenole fester als einwertige gebunden. Die über Methylen- oder Sulfon-Brücken zu Mehrkernverbindungen kondensierten Oxyaryl besitzen durchweg gutes Gerbvermögen und werden fest an Kollagen gebunden. Die Erhöhung der Schrumpfungstemperatur geht bei gleichem Kondensationsgrad der steigenden Anzahl von Hydroxyl-Gruppen parallel. Mit steigendem Kondensationsgrad wird ein Optimum der Gerbwirkung durchlaufen. Die Sulfon-Brücke fördert das Gerbvermögen weniger als die Methylen-Brücke. Durch Verätherung der Hydroxyl-Gruppen wird die Bindungsfestigkeit verringert, aber nicht gänzlich unterdrückt. Die maximale Bindung sulfonierter Kondensationsprodukte wird mit steigendem Sulfonierungsgrad zu saureren p_H -Bereichen verschoben. Niedrig sulfonierte Kondensationsprodukte werden unabhängig vom Säurebindungsvermögen des Kollagens aufgenommen. Die Bindungsfestigkeit ist dem Sulfonierungsgrad umgekehrt proportional. Die experimentellen Befunde wurden als Wechselspiel von elektrovalenten, dipolartigen, Wasserstoff-Brücken- und Dispersionskräften im Sinne Ottos interpretiert.

am 21. Oktober 1955

O. NEUNHOEFFER, Berlin: *Mechanismus der Absorption und Emission farbiger und fluoreszierender organischer Verbindungen*.

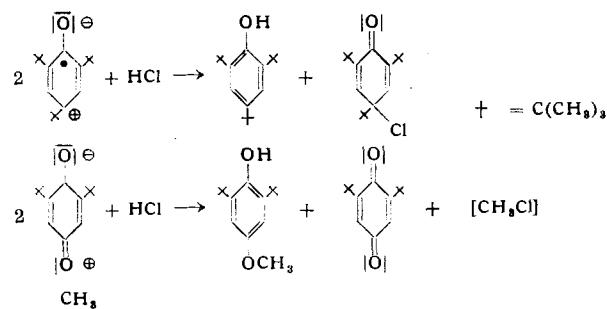
Triphenyl-pyrazelinsulfonsaures Natrium kristallisiert in dünnen Blättchen, bei denen das Fluoreszenzlicht auch im Einbettungspräparat vorwiegend aus der Blättchenkante austritt und polarisiert ist⁷⁾. Beim Racemat wurde lineare, bei der optisch aktiven Verbindung elliptische Polarisation beobachtet. Diese Erscheinung muß so erklärt werden, daß im angeregten Zustand die beiden Ebenen der negativen Ladung von der der positiven gegen die Coulombschen Kräfte abgerückt sind. Infolge der Resonanz kommt es zu einer Kontraktion der negativen Ladung im angeregten Zustand und damit an den Enden der Molekel zu Stellen, die als Elektronenakzeptoren wirken können. Hierdurch läßt sich der Mechanismus der Sensibilisierung photographischer Emulsionen erklären. An Chlorophyll, das durch Bestrahlung im roten Absorptionsgebiet angeregt wurde, konnten zwei Moleküle Triphenylmethyl angelagert werden.

EUGEN MÜLLER und **KURT LEY**, Tübingen: *Sauerstoff-Radikale und ihr mesomeres Verhalten*.

Es wird über eine neue Reaktion des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls und des 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls berichtet. Sowohl mit Chlorwasserstoffgas als auch mit konz. Salzsäure tritt Entfärbung der tieffarbigen Radikallösung ein. Die entstehenden Stoffe konnten chromatographisch getrennt werden

⁶⁾ G. Otto, *Leder* 6, 207 [1955]; 5, 61 [1954]; 4, 1, 193 [1953].
⁷⁾ Z. Elektrochemie 59, 122 [1955].

und als die Ausgangsphenole (2,4,6-Tri-tert.-butylphenol und 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butylphenol) und deren chinolinen Derivate (4-Chlor-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-on und 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon) identifiziert, so daß die Umsetzungen wie folgt zu formulieren sind:



Vortr. nehmen an, daß als erster Schritt die Anlagerung eines Protons an den negativen Sauerstoff abläuft, da die Umsetzung nicht nur mit Chlorwasserstoffgas, sondern auch mit konz. Salzsäure geschieht. Diese neue Reaktion kann als weiterer Hinweis für die Richtigkeit der von den Vortr. bevorzugten Formulierung dieser mesomeren „Sauerstoff-Radikale“ als innere Meri- oder Semichinone angesehen werden.

E. PROFFT, Magdeburg: *Über Mannich-Basen von alkylierten Dioxyketonen und ihre besonderen Eigenschaften*.

Dialkyläther, insbes. Di-*n*-propyl- und Di-*iso*-amyläther, der Dioxyacetophenone wurden drucklos aus Dioxybenzolen mit Alkylbromiden und NaOH erhalten, im Falle der Äther des 1,3-Dioxybenzols auch ausgehend von Resacetophenon. Es bilden sich nach der ersten Methode die Diäther; ausgehend von 1,2-Dioxybenzol entstehen nebenher auch einige Mengen an Monoäthern. Resacetophenon ließ sich auf die gleiche Weise in guter Ausbeute alkylieren. Es wurden Diäther, jedoch neben erheblichen Mengen an Monoäthern, gewonnen. Nach Friedel-Crafts ließen sich aus den Dialkyläthern in sehr guten Ausbeuten die entspr. Dialkoxyacetophenone darstellen. Im Falle der 1,3- und 1,4-Dialkoxybenzole wurde Abspaltung eines Alkyl-Restes bei der Einführung der $-\text{COCH}_3$ -Gruppe beobachtet, so daß zugleich Monoätherketone entstanden. Letztere Reaktion kann Hauptreaktion werden, wenn die Umsetzung bei 70–80 °C während längerer Zeit vorgenommen wird.

Mit Paraformaldehyd und Piperidin-hydrochlorid wurden die Di- und Monoalkoxy-acetophenone nach Mannich in die entspr. Ketobasen übergeführt. Bei den Dipropyläthern konnten gute Ausbeuten erzielt werden. Die Di-*iso*-amyläther verhielten sich etwas ungünstiger. Aus den Monoäthern ließen sich ebenfalls, trotz der freien OH-Gruppe, Ketobasen, jedoch nur in Mengen von 3 $\frac{1}{2}$ –16 % d.Th., erhalten. Die Verbindungen haben oberflächenanästhesierende Wirkung.

F. SEIDEL, **MAX SCHULZE** und **H. BALTZ**, Witten⁸⁾: *Über die Autoxydation des 1,3,5-Triisopropylbenzols, eine neue Synthese des Phloroglucins⁹⁾.*

Die Autoxydation des 1,3,5-Triisopropylbenzols zu den theoretisch möglichen Hydroperoxyden ist grundsätzlich möglich; entscheidend ist die Reinheit des verwendeten 1,3,5-Triisopropylbenzols. Es wurde photochemisch, ohne UV-Bestrahlung bei 110 °C und in wässriger Emulsion bei 85 °C autoxydiert. Die Autoxydation verläuft über das Mono- und Di- zum Trihydroperoxyd. Die drei Hydroperoxyde lassen sich selektiv darstellen. Durch säurekatalytische Spaltung werden sie in Aceton und entsprechend in 3,5-Diisopropylphenol, 5-Isopropylresorcin und Phloroglucin zerlegt. Die Ausbeuten an Phenolen vermindern sich in der Reihenfolge 3,5-Diisopropylphenol, 5-Isopropylresorcin, Phloroglucin. Die Reduktion der Hydroperoxyde des 1,3,5-Triisopropylbenzols ergibt glatt die entspr. tert. Alkohole, die sich leicht in Derivate der Thioglykolsäure überführen lassen.

M. RACHNER, Gotha: *Beitrag zur Kenntnis der Fadenstruktur des Kautschuks*.

Gedehnter Kautschuk zeigt Anisotropie, die auf Zustände höherer Ordnung zurückgeführt wird. Die Betrachtung von Kautschukpräparaten mit einem Oberflächenmikroskop zeigt grobe faserbündelartige Überstrukturen. Beim Crepe-Kautschuk sind diese

⁸⁾ Diplomarbeit H. Baltz, Universität Halle [1955].
⁹⁾ Erscheint ausführlich im J. prakt. Chem.

Faserbündel im ungedehnten Zustand locken- oder rankenartig zusammengeknäult. Beim Dehnen werden sie entknäult, lang gestreckt, und schließlich erscheinen bei größeren Dehnungsbeträgen in der Dehnungsrichtung orientierte große Faserbündel, die ihrerseits wieder aus kleineren Faserbündeln bestehen. Drei Stadien wurden beobachtet: 1.) Entknäuelung, 2.) Aneinander-vorbeigleiten der großen Faserbündel, 3.) Reißen der großen Faserbündel, wobei die innerhalb der großen Faserbündel schwächeren, bei großer Dehnung als selbständige erkennbaren Faserbündel einzeln reißen.

Bei vulkanisiertem Kautschuk ähnlicher Grobstruktur ergeben sich charakteristische Unterschiede. Die Entknäuelung verläuft beim Dehnen langsam, aber nicht so vollständig. Besonders bleibt aber ein Aneinandergleiten der großen Faserbündel vollkommen aus. Der Mastikationseffekt unter Luftzutritt kann als Folge eines mechanischen Zerreißens unter Radikalbildung mit nachfolgender Oxydation erklärt werden. Watson führte die Gelbildung beim Kaltmischen von Ruß und Kautschuk auf das mechanische Zerreissen der Makromoleküle beim Walzprozeß unter Bildung freier Radikale und Zusammenschluß dieser Radikale mit den Rußteilchen zurück.

K. FRIEDRICH, Berlin: Über Aufbaumöglichkeiten linearer Polykondensate von definierter Molekellgröße.

Polyoxycarbonsäuren und ähnliche Polykondensate sollen so aufgebaut werden, daß Anordnung und Zahl der Bausteine exakt definiert sind. Bei diesen Modellspezies werden die funktionellen Gruppen variiert. Es wurden Mono- und Di-Mannich-Basen von Phenolen, Carbonsäuren und Phenol-carbonsäuren dargestellt, die mit 1,1', ω , ω '-Tetraoxycarbonsäureestern Alkylierungsreaktionen eingehen, die zu symmetrisch gebauten Verbindungen führen. Bei diesen sind jeweils zwei aromatische Ringe durch eine Kohlenstoffkette verknüpft. Gleiche Verbindungstypen wurden erhalten durch Umsetzung von in einer Seitenkette halogenierten Aromaten mit symmetrischen, bifunktionellen metallorganischen Verbindungen, vor allem des Magnesiums. Auch diese Reaktionen lassen sich zum schrittweisen Aufbau größerer Moleküle verwenden. Um die Schwierigkeiten zu umgehen, die die Kondensation mit Phenol-carbonsäuren bereitet, wurden entspr. Kresol-Derivate zu Phenol-carbonsäure oxydiert.

O. WICHTERLE, Prag: Beitrag zur Kinetik der kationischen Polymerisation von Isobutylen.

Alle Versuche zur Ermittlung des Verlaufes säurekatalysierter Polymerisationen des Isobutylen und zum quantitativen Vergleich verwendeter katalytischer Systeme scheiterten bisher an der schwierigen Dosierbarkeit der Katalysatoren und Kokatalysatoren, die in der polymerisierenden Kohlenwasserstoff-Phase analytisch kaum bestimbar sind. Vortr. versuchten daher die Konzentration des Katalysators durch besondere Kunstgriffe aufrecht zu erhalten.

Da man die katalytische Wirkung auf den Gehalt von Carboinium-Kationen zurückführen kann, nahmen Vortr. an, daß eine enge Beziehung zwischen der Fähigkeit von Flüssigkeiten, Protonen einerseits an gelöste Indikatoren, andererseits an eine koexistierende Kohlenwasserstoff-Phase abzugeben, besteht. Sie haben deshalb die Beziehungen zwischen Hammetscher Säurefunktion H, und katalytischer Wirkung verschiedener Flüssigkeiten auf die Isobutylen-Polymerisation untersucht. Es stellte sich eine lineare Beziehung der H₀-Funktion zum Logarithmus der Polymerisationsgeschwindigkeit heraus. Dieses Verhältnis besteht auch bei der Anwendung von qualitativ verschiedenartig sauren Flüssigkeiten. Untersucht wurden u. a. Borfluoridhydrate, Phosphorsäure-Borfluorid-Komplexe, ternäre Systeme (z. B. BF₃—H₂O—H₃PO₄) und Schwefelsäure.

B. KIENITZ, Ludwigshafen: Moderne gasanalytische Methoden.

Neben der fraktionierenden Destillation und Kondensation eignet sich die Strömungs-Desorptions-Analyse (Gas-Chromatographie) zur Trennung von Gasgemischen in einzelnen Gruppen, in günstigen Fällen sogar in die einzelnen Komponenten. Un-

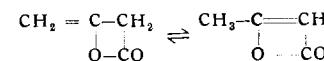
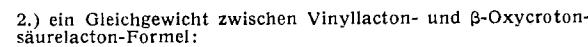
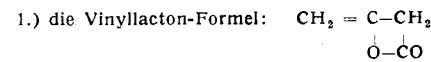
ter Verwendung von festen Adsorbentien lassen sich Äthan und Äthylen von den übrigen Kohlenwasserstoffen getrennt bestimmen, die höheren Kohlenwasserstoffe, z.T. auch die isomeren Butylene und Pentene, werden durch Verteilungs-Strömungs-Desorption in verschiedenen Flüssigkeiten, die von porösen inerten Feststoffen aufgesogen sind, getrennt. Die Trennwirkung der Desorptionsäule kann durch den verschieden polaren Charakter der verwendeten Flüssigkeiten beeinflußt werden. Besonders vorteilhaft erwies sich die Strömungs-Desorptionsanalyse dann, wenn nur geringe Mengen Gas (etwa 5 cm³) zur Verfügung stehen.

Die IR-Spektroskopie verwendet man zur Analyse isomerer Kohlenwasserstoffe, die UV-Spektroskopie zur Analyse der stark ungesättigten Kohlenwasserstoffe, während die Massenspektroskopie sehr allgemein für Vielkomponenten-Gemische angewandt werden kann. Mit ihr lassen sich in einem Kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemisch von etwa 20 Komponenten die einzelnen Gase, die isomeren C₄- und C₅-Olefine sowie Äthylen und Acetylen mit recht guter Genauigkeit erfassen. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 1\%$ (relativ) und kann bei Trennung des Gasgemisches in Gruppen auch für die Olefine erreicht werden.

Die Auswertung von Vielkomponenten-Gemischen führt mathematisch auf das Problem der Lösung linearer Gleichungssysteme. Dieses kann numerisch mit Hilfe moderner Rechenautomaten unter Verwendung von Maschinenlochkarten routinemäßig bei kurzen Arbeitszeiten bewältigt werden.

W. CLEVE, Schkopau: Das UV-Lichtabsorptionsspektrum des Diketens.

Für das Diketen kommen heute nur noch folgende Strukturformeln in Frage:



Schwierigkeiten bereitet die Deutung der bisher veröffentlichten Messungen des UV-Absorptionsspektrums des Diketens. Eigene Arbeiten gaben ein völlig anderes Ergebnis als es die bisher vorliegende Literatur zeigt. Diketen konnte durch mehrmaliges Ausfrieren so weit gereinigt werden, daß es in Methylcyclohexan als Lösungsmittel in dem bis 240 m μ gemessenen UV-Bereich kein Maximum mehr zeigte, sondern eine von 243 m μ bis 270 m μ verlaufende Absorptionsgerade. Der Brechungswert $n_D^{20} = 1,4379$ blieb durch diese Reinigung unbeeinflußt. Auf Grund von Alterungsversuchen wurde bewiesen, daß das in der Literatur genannte Maximum bei 313 m μ auf Spuren von Dehydracetsäure zurückzuführen ist. Die fast gleiche Lage der Absorption des Vinylacetats mit der des Diketens wird als Beweis für die Vinylacton-Struktur des Diketens betrachtet.

Daß der $(-\text{O}=\text{C}-\text{O}-)$ -Chromophor beim Einbau in ein Ringsystem in seiner Mesomerie auch sonst nicht wesentlich verändert wird, wurde durch Messungen von Essigsäure-methylester, Essigsäure-äthylester und ihrer entspr. Lactone β -Propiolacton, β -Butyrolacton und γ -Butyrolacton gefunden.

Um zu prüfen, wie das UV-Absorptionsspektrum des Diketens als β -Oxyerotsäurelacton aussieht müßte, wurde β -Angelicalacton in Hexan gemessen. Es zeigte, ähnlich wie die entspr. α , β -ungesättigten Ester Crotonsäure-methylester oder Acrylsäure-äthylester, eine kontinuierliche Absorption mit einer Abflachung bei 230–270 m μ und $\log \epsilon = 1,45$. Vom Diketen als β -Oxy-erotsäurelacton wäre trotz höherer Ringspannung ähnliche Absorption zu erwarten. Das Nichtvorhandensein dieser Abflachung schließt diese Struktur aus und beweist nochmals die Richtigkeit der Vinylacton-Formel.

[VB 750]