

Chemiker-Treffen Salzburg

vom 25.-28. April 1956

Zu dieser Tagung hatten die Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Verein Österreichischer Chemiker gemeinsam eingeladen. Außer vier Plenarvorträgen wurden fast 50 kürzere Einzelvorträge gehalten, die hier in alphabetischer Folge referiert werden. Verschiedene Exkursionen zu bedeutenden Werken der österreichischen und deutschen Industrie schlossen sich an die Tagung an.

Plenarvorträge

L. F. AUDRIETH, Urbana/Ill. (USA): *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Hydrazin-Chemie.*

Drei Gesichtspunkte haben die Entwicklung der Hydrazin-Chemie gefördert. Erstens ist das Hydrazin in der Reihe der gesättigten Stickstoffwasserstoffe dem Äthan analog; die organischen Derivate des Hydrazins sind die bequemsten Ausgangsstoffe für die Herstellung von Derivaten des Diimids, des Tetrazens, des Iso-tetrazens, des Tetrazans und der Stickstoffwasserstoffsäure. Zweitens kann man das Hydrazin nach Franklin als Ammono-Analog des Wasserstoffperoxydes und des Hydroxylamins betrachten. Drittens ist das wasserfreie Hydrazin ein ausgezeichnetes nicht-wässriges Lösungsmittel und die Stammsubstanz eines Systems von Verbindungen, ähnlich wie Wasser, Ammoniak und Flußsäure sie geben. Letztere Anschauung ermöglicht die systematische Klassifizierung von anorganischen und organischen Hydrazin-Verbindungen und deutet den experimentellen Weg an zur Synthese von vielen Hydrazin-Abkömmlingen durch Reaktionen der Solvolysen, der Solvatation und der Desolvatation.

Die starke Assoziation des flüssigen Hydrazins ist auch im $\text{N}_2\text{H}_4 - \text{H}_2\text{O}$ -System bemerkbar. Das hochsiedende azeotrope Gemisch, das sog. Hydrazin-hydrat, kann man durch Zugabe von NaOH oberhalb 60 °C, in zwei flüssige Phasen spalten. Wie Kohlenwasserstoffe und viele Naturprodukte ist das Hydrazin Luftsauerstoff-empfindlich. Wie bei H_2O_2 und neuerlich bei NH_2OH gefunden (unveröffentlichte Arbeiten) wird die Autoxydation durch ganz kleine Mengen gelösten Kupfers stark beschleunigt. Stabilisierend wirken Metall-deaktivierende Substanzen, welche die Kupfer-Konzentration stark vermindern, etwa durch Komplexbildung, Adsorption, Mifällung usw.

Um die Raschigsche Synthese besser verstehen zu können, hat man Stoffe mit sog. „positivem“ Chlor, wie Tert.-butyl-hypochlorit, N-Chlorsuccinimid und N-Chlorphthalimid verwendet und aus ihnen in wässriger alkalischer Lösung durch Reaktion mit Ammoniak das Chloramin dargestellt. Nach experimentellen Ergebnissen ist der Mechanismus dieses bis jetzt einzigen bekannten technischen Verfahrens für N_2H_4 der Hofmannschen Reaktion zu vergleichen. Man kann annehmen, daß das NHCl -Ion die aktiv reagierende Form ist, aus der die NH-Moleköl mit einem Elektronen-sextett sich möglicherweise bildet und dann amidierend auf Ammoniak wirkt. Auf Grund dieser Anschauung ist die Raschigsche Synthese erweitert worden für die Herstellung von N-substituierten Hydrazinen von Aminen und Chloramin. Zu erklären sind auf Grund dieser Hypothese auch die Reaktionen des Chloramins in alkalischer Lösung mit Wasser und Alkoholen, in dem sich unter gewissen Bedingungen NH_2OH und O-substituierte Hydroxylamine durch Amidierung bilden können.

Die N-substituierten Hydrazine sind auch durch Reduktion der Nitrosamine hergestellt worden, und zwar mittels LiAlH_4 , Natrium in Alkohol, sowie Natrium im flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Substanzen, welche als Säuren in flüssigem NH_3 fungieren. Die Reaktion im flüssigen NH_3 ist wahrscheinlich als Wasserstoff-Reduktion zu betrachten, da sich in Abwesenheit von Säuren eine gelbliche Substanz der empirischen Formel $\text{R}_2\text{NNO}_2\text{Na}$ bildet. Derartige Verbindungen können dann bei Zusatz von Ammoniumsalzen zwar auch das betreffende Hydrazin geben, doch bilden sich größere Mengen tetra-substituierter Tetrazene und andere noch nicht näher untersuchte Stickstoff-Verbindungen.

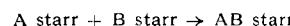
Die Reaktionen des Chloramins sind näher untersucht worden. NH_2Cl reagiert amidierend auf Substanzen wie NH_3 , H_2O , Amine und Alkoholate. Das Gleichgewicht: $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{NH}_3$ ist in sehr stark alkalischen Lösungen nach rechts verschoben. Die Zersetzung des NH_2Cl ist als eine Selbst-Oxydations-Reduktion (des Imids) zu Stickstoff und Ammoniak zu betrachten. Man kann zeigen, daß andere amidierend-wirkende Stoffe wie z. B. NH_2OH ($\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), Hydrazin ($\text{NH}\cdot\text{NH}_3$), und Stickstoffwasserstoffsäure ($\text{HN}\cdot\text{N}_2$) als Imid-Träger eine gleiche Selbstzersetzung unter be-

stimmten experimentellen Bedingungen erleiden. Die Peramido-sulfinsäure, $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$, ($\text{HN}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$) erleidet auch eine solche Selbstzersetzung.

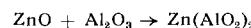
Die physiologische Wirkung von Hydrazin und seinen mannigfältigen Derivaten regte die systematische Synthese der Hydrazin-Derivate der Kohlensäure, der Thio-kohlensäure, der Schwefelsäure und der Phosphor- und Phosphonsäuren an. Cycliche Hydrazin-Derivate der Kohlensäure wie Urazol und Urazin sind jetzt leicht zugänglich. Die Hydrazinmonosulfinsäure, $\text{N}_2\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$, ist gegen Hydrolyse weniger stabil als die Amidolsulfinsäure, aber wie letztere in festem Zustand eine Aminosäure-ähnliche Substanz. Unter den Phosphonsäuren sind die betreffenden Hydrazide, Amide, Ester-hydrazide und Ester-amide hergestellt worden.

G. F. HÜTTIG, Graz: *Die Zwischenzustände bei chemischen Reaktionen mit festen Stoffen.*

Es wurden die wichtigsten Typen der Reaktionen fester Stoffe nebst Beispielen aufgezählt. Trotz der Bemühungen des Vortr. gibt es bis jetzt kein allgemein angenommenes vollständiges System der Reaktions-Typen, wie es etwa für die chemischen Verbindungen längst besteht. Viele der Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen, sind dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Ausgangsstoffen und den endgültigen Reaktionsprodukten langlebige, also präparativ erfassbare Zwischenzustände durchschritten werden. Gegen das Ende der Reaktion liegen bereits die Endprodukte, aber in einem aktivierte (also im Vergleich zu dem endgültigen Zustand energiereicheren) Zustand vor. Die qualitative und quantitative Mannigfaltigkeit dieser aktiven Zustandsformen ist sehr groß, da die verschiedenen zu dem gleichen Endprodukt führenden Reaktionen und die Art ihrer Leitung über individuell verschiedene gekennzeichnete aktive Zustände führen. In dieser Beziehung wird besonders das System



betrachtet und der Ablauf bei langsam ansteigender Temperatur in 6 Geschehens-Perioden eingeteilt¹⁾. Charakteristisch für diesen Reaktions-Typus ist es, daß in einem mittleren Temperatur-Bereich die Komponente mit den leichter beweglichen Gitterbausteinen über die Oberfläche der anderen Komponente wandert und deren Partikelchen vollständig einhüllt. Erst von dieser Umkrustung aus dringt die leichter bewegliche Komponente auf dem Wege der Gitter-Diffusion in das Innere der Partikeln der anderen Komponente, wodurch dann die räumlichen Bedingungen für die chemische Verbindungsbildung gegeben sind. Auf Grund von Versuchen, welche in dem Institut des Vortr. von H. Wörl und G. Glawitsch ausgeführt wurden, wird an dem Vorgang



mit Hilfe radioaktiver Indizierungen und von H. H. Weitzer und K. Torkar an dem Vorgang



mit Hilfe von magnetischen Messungen der geschilderte Ablauf als zutreffend bewiesen. Das Al_2O_3 bzw. das Ni stellen die umhüllte (Sorbens), das ZnO bzw. das Cu die umhüllende Komponente (Sorptiv) dar²⁾.

R. HUISGEN, München: *Neuere Beiträge zur Chemie mittlerer Ringe.*

(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift).

K. PETERS, Wien: *Neue Methoden zur Trennung chemisch nahe verwandter Elemente.*

Neue Untersuchungen zur Trennung von chemisch nahe verwandten Elementen durch fraktionierte Kristallisation oder fraktionierte Fällung aus Lösungen oder Schmelzen beweisen, daß bei diesen Operationen sehr genaues Einhalten bestimmter kritischer Milieubedingungen für die Güte der Trenneffekte entscheidend ist.

Die Bildung und das Wachstum von Kristallkeimen bei der Fällung ist als Oberflächen- und Grenzflächen-Problem zu be-

¹⁾ Vgl. G.-M. Schwab: Handb. d. Katalyse, Bd. VI, Springer-Verl., Wien, S. 471ff.

²⁾ Siehe auch Z. anorgan. Chem. 283, 207 [1956].

trachten. Die Diffusionsvorgänge in der Grenzschicht fest-flüssig verlaufen besonders langsam und gute Trennwirkungen sind deshalb nur zu erzielen, wenn man das Kristall- oder Keimwachstum noch langsamer vor sich gehen läßt als der Stoffaustausch durch Diffusion in der Grenzschicht verläuft. Durch Modellversuche konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß bei isomorph kristallisierenden Substanzen die Mischkristalle gegenüber reinen Kristallen energiereicher sein müssen und daß reine Substanzen als selektive Adsorptionsmittel für Kristallbausteine der gleichen Art aus einer Mischlösung fungieren können.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich für die Trennung nahe verwandter Elemente die Notwendigkeit, daß Konzentrationen, Temperaturen und Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen örtlich und zeitlich möglichst konstant gehalten werden müssen, damit die kritischen Schwellenwerte der Milieubedingungen, die für die verschiedenen Komponenten meist sehr nahe beieinanderliegen, jeweils nur für die eine Komponente überschritten werden. Es ist deshalb notwendig, eine sehr langsame Veränderung der Milieubedingungen bei gleichzeitigem intensivem Durchmischen anzustreben.

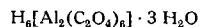
Besonders zu beachten sind auch die Vorgänge bei Beginn der Niederschlagsbildung, die sich durch eine Trübung oder einen Tyndall-Effekt zu erkennen geben.

Der Bildung sichtbarer Teilchen muß naturgemäß eine Bildung unsichtbarer Keime vorausgehen. Sichtbare Teilchen setzen sich aber bereits aus etwa 1000 bis 10000 Gitterschichten zusammen und es besteht die Gefahr, daß das Wachstum, welches sich der unmittelbaren Beobachtung entzieht, im Sinne der entwickelten kinetischen Vorstellungen viel zu schnell verläuft, um die geforderten Bedingungen des „idealen homogenen Mediums“ zu erfüllen. Es ist deshalb zweckmäßig, die Bildung von Kristallisations- oder Niederschlagskeimen, die grundsätzlich einen gewissen Zustand der Übersättigung in der Lösung zur Voraussetzung hat, nicht dem Zufall zu überlassen, sondern im richtigen Moment, der durch Vorversuche ermittelt werden kann, mit „richtigen“ Keimen von möglichst großoberflächiger Beschaffenheit zu impfen.

Nach dieser neuen Methode ist es gelungen, bei Cerit- und Yttererden oder bei Zirkon und Hafnium in einer einzigen Fällungsoperation Trenneffekte zu erzielen, die bisher nur bei vielfachen, z. B. einige hundertmal wiederholten Fraktionierungen erzielbar waren. Bei Niob und Tantal ist sogar eine quantitative Trennung bei einer einzigen Fällung möglich, aber auch die Isotopen des Lithiums konnten mit außerordentlich hohen Trennfaktoren angereichert werden.

Für diese Trennungen haben sich neuartige Komplexsalze hervorragend bewährt, die dadurch charakterisiert sind, daß sie zu ihrer Bildung einen längeren Reifungsprozeß von z. B. einigen Tagen oder Wochen durchmachen müssen.

Besonders eingehend untersucht wurde u. a. die Aluminiumoxalsäure, die aus einer Lösung im eigenen Kristallwasser von Honigartiger Konsistenz in Form Blumenkohl-artiger Gebilde kristallisiert, und für die folgende Zusammensetzung ermittelt werden konnte:



Die Verbindung zeichnet sich dadurch aus, daß bei ihr mit den üblichen analytischen Methoden weder Aluminium noch Oxalsäure nachweisbar ist, und daß sie mit fast allen Elementen, deren Oxalate schwer löslich sind, wasserlösliche Aluminiumoxalato-Komplexe bildet. Verbindungen dieses Typs gibt es in sehr großer Zahl, weil außer Aluminium auch Chrom, Vanadin, Wolfram, Uran, Zirkon und viele andere Elemente ähnliche Komplexbildner sind und die Oxalsäure auch durch viele andere zwei- und dreibasische organische Säuren ersetzt werden kann. Die Salze der „Aloxalsäure“, die „Aloxate“, haben die Eigentümlichkeit, sich häufig in langsam verlaufenden Zeitreaktionen unter Bildung unlöslicher Verbindungen zu zersetzen. Sie eignen sich deshalb besonders gut für sehr langsam ablaufende Fällungsreaktionen, wie sie auf Grund der kinetischen Theorie des Kristall- und Keimwachstums gefordert werden.

Durch richtiges Impfen im geeigneten Zeitpunkt und außerordentlich langsames Abkühlen bei sehr intensivem Rühren ist es auch möglich, aus Mischungen isomorph kristallisierender Substanzen nur die eine Komponente allein in hochkonzentrierter Form auszukristallisieren. Diesbezügliche Versuche mit Seltenen Erden haben z. B. gezeigt, daß aus einer Lanthan-Praseodym-Ammonium-Nitrat-Lösung ein sehr großer Teil des Lanthans mit einer Reinheit von mehr als 99 % auskristallisiert werden kann, während das Praseodym in Lösung bleibt.

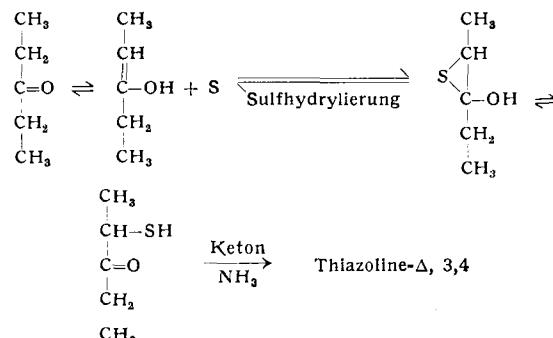
Das neue Trennverfahren ist ganz allgemein anwendbar und eignet sich sowohl für die analytische als auch für die präparative und technische Trennung und Reindarstellung chemischer Verbindungen.

Einzelvorträge

F. ASINGER, Halle: Über eine einfache und ergiebige Synthese von Thiazolin-Δ,3,4.

Wirken elementarer Schwefel und gasförmiges Ammoniak gemeinsam auf geeignete Ketone, wie Methyläthylketon, Diäthylketon, Cyclohexanon usf. ein, so erhält man bereits bei Zimmertemperatur unter Aufnahme des gesamten Schwefels und Ammoniaks, Bildung von 1 Mol Wasser auf 1 Mol umgesetztes Keton und Erwärmung mit sehr guten bis fast quantitativen Ausbeuten Stickstoff und Schwefel enthaltende Produkte mit einheitlicher Zusammensetzung und konstanten Eigenschaften. Auch funktionelle Derivate von Ketonen können als Ausgangsmaterial herangezogen werden. Es handelt sich bei den Reaktionsprodukten um Thiazoline-Δ,3,4. Sie lassen sich durch Hydrolyse im sauren Medium jeweils in α-Mercaptoketon, Keton und Ammoniak spalten. So ergibt das Umsetzungsprodukt aus Pentanon-(3) mit elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak bei der Hydrolyse mit 10 proz. Essigsäure 2-Mercaptopenanon-(3), Pentanon-(3) und Ammoniak mit fast quantitativen Ausbeuten. Diese Tatsache und die Feststellung, daß der Stickstoff weder acyliert noch quaterniert werden kann, lassen auf das Vorliegen einer Azomethin-Gruppierung schließen. Schließlich ist es gelungen, durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Mischung aus Pentanon-(3) und 2-Mercaptopenanon-(3) (entweder durch Hydrolyse oder synthetisch hergestellt) bei Zimmertemperatur die gleiche Verbindung zu erhalten wie aus elementarem Schwefel, Pentanon-(3) und gasförmigem Ammoniak.

Als erste Stufe der Reaktion wird eine Sulphydrylierung des Ketons in α-Stellung zur Keto-Gruppe angenommen, die wahrscheinlich folgendermaßen verläuft:



Durch Einwirkung von elementarem, durch das Ammoniak aktivierte Schwefel auf die Enol-Form des Ketons kommt es zur Bildung einer Oxy-epithio-Verbindung, die mit dem Mercaptoketon im Gleichgewicht steht. Dieses Gleichgewicht wird gestört durch Reaktion des Mercaptoketons mit Ammoniak und Keton zum Thiazolin. Es ist gelungen, die der Sulphydrylierung entgegengesetzte Reaktion, nämlich die Überführung eines α-Mercaptoketons in Keton und elementarem Schwefel durch Einwirkung eines sek. Amins, z. B. von Diäthylamin, zu bewerkstelligen. β-Mercaptoketone reagieren dabei nicht. Alle eben geschilderten Reaktionen sind unter physiologischen Bedingungen möglich. Thiazoline-Δ,3,4 sind bisher nicht beschrieben worden. Hesse nimmt im Uscharin aus afrikanischem Pfeilgift das Vorliegen eines Thiazolin-Δ,3,4 an, weil er bei der Hydrolyse ein komplexes Keton, Mercaptoacetaldehyd und Ammoniak isolieren konnte.

H. BALLCZO und **H. SCHIFFNER**, Wien: Eine neue gravimetrische Fluor-Bestimmung (Zweiphasenfällung mit Triphenylzinnchlorid.) (vorgetr. von H. Ballczo).

Schon seit geraumer Zeit sind außer den analytisch verwerteten anorganischen Fluor-Verbindungen eine Reihe schwerlöslicher Triaryl- bzw. Triarylzinnfluoride bekannt, von denen das Triisopropylzinnfluorid relativ schwer löslich ist; die höheren Alkylzinn-Verbindungen reagieren mit dem Fluor-Ion nur mehr unvollständig. Von den untersuchten Triarylzinnfluoriden zeigte das Triphenylzinnfluorid die geringste Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Triphenylzinnchlorid (I) wurde von N. Allen und N. Furman zur Fällung des Fluor-Ions verwendet. Doch konnten sie die Bestimmung nur in mehr oder minder stark alkoholischer heißer Lösung ausführen, was eine Mitfällung des Reagens sowie der Begleitsalze zur Folge hatte. Diese Schwierigkeit wurde von Votr. durch die sog. „Zweiphasenfällung“ wirksam behoben. Dabei wird die Fluorid-haltige Untersuchungslösung mit einer Lösung von (I) in Chloroform einige Zeit gerührt. Der Niederschlag, der sich an der Grenzfläche der beiden Phasen langsam bildet, fällt vollkommen frei von

(I) aus. Auch größere Salzkonzentrationen der Untersuchungslösung bewirken keine zusätzliche Ausfällung. Die Bestimmung ist daher auch für Mineralanalysen sehr gut geeignet. Ein Kochen der Untersuchungslösung ist nicht mehr notwendig, so daß die Bestimmung in einem größeren pH-Bereich (auch im schwach sauren pH-Bereich bis 4) anwendbar wird. Infolge der guten Löslichkeit von Triphenylzinnphosphat und -borat in Chloroform kann gleichzeitig auch eine Trennung der Fluoride von den Phosphaten und Boraten erreicht werden. Größere Mengen von Eisen und Aluminium stören und müssen vorher, wenn auch unvollständig, durch Ammoniak entfernt werden. Die neue Methode gestattet eine Bestimmung des Fluor-Ions in Mengen von 0,1 bis 50 mg mit einer Genauigkeit von etwa \pm 0,2 Relativprozent. Wegen der außerordentlich kleinen Löslichkeit des Triphenylzinnfluorids ist es möglich, im Mikrofilterbecher auch noch Fluormengen von 10 bis 150 μg mit guter Genauigkeit zu erfassen. Der Niederschlag ist nicht hygroskopisch und kann daher nach dem Trocknen auf der Mikrowaage zufolge seines kleinen Umrechnungsfaktors sehr gut ausgewogen werden.

M. BAUDLER und LOTHAR SCHMIDT, Köln: Zur Kenntnis des Diphosphins (vorgetr. von M. Baudler).

Zur Darstellung von größeren Mengen P_2H_4 erwies sich nach Vorversuchen die Zersetzung von Calciumphosphid mit Wasser wesentlich günstiger als die verhältnismäßig langsam verlaufende Disproportionierung von Phosphor mit Kalialauge. Verunreinigungen des Rohproduktes wurden durch sorgfältige Fraktionierung entfernt. Besondere Schwierigkeiten bereitete die vollständige Befreiung von hartnäckig festgehaltenem Feuchtigkeitsspuren. Sie gelang sehr weitgehend, indem die Substanz äußerst langsam unter verminderter Druck durch ein KOH-Trockenrohr destilliert wurde. Mit der im einzelnen beschriebenen apparativen Anordnung konnten pro Ansatz (375 g Phosphid und 350–500 ml Wasser) 7–8 g reinstes P_2H_4 gewonnen werden; bei größeren Mengen wurden mehrere Ansätze Phosphid hintereinander vor der anschließenden destillativen Reinigung umgesetzt.

Trotz der großen Lichtempfindlichkeit des Diphosphins (die Substanz erleidet schon im diffusen Tageslicht einen beträchtlichen Zerfall in PH_3 und die als sog. fester Phosphorwasserstoff bezeichneten gelben Produkte), gelang die Aufnahme von untergrundfreien und kräftig belichteten Raman-Spektren. Das P_2H_4 zeigt folgende Raman-Frequenzen: 161(3), 412(4), 437(10), 456(3), 653(2), 856(0), 1070(2), 2286(6) cm^{-1} . Von diesen gehört die intensive Linie 437 cm^{-1} zweifellos zu der P–P–Valenzschwingung und die tiefste bei 161 cm^{-1} sehr wahrscheinlich zu der Torsionsschwingung. Die vier zu erwartenden PH-Valenzfrequenzen fallen bei 2286 cm^{-1} infolge von zufälliger Entartung zusammen. Die restlichen fünf Frequenzen sind in erster Linie PH-Deformationsschwingungen zuzuordnen. Jedoch kann das Auftreten der beiden Linien bei 412 und 456 cm^{-1} möglicherweise auch als Aufspaltung der P–P–Valenzfrequenz gedeutet werden. Eine Entscheidung wird zur Zeit mit Hilfe des Ramanspektrums von P_2D_4 versucht. Als bevorzugte räumliche Konfiguration der Moleköl ist eine Anordnung, bei der die beiden PH_2 -Gruppen um einen Winkel von 90–100° gegeneinander verdreht sind (Symmetrie C_2) in Analogie zum Hydrazin am wahrscheinlichsten. Die Federkonstante der P–P–Bindung und der Atomabstand liegen erwartungsgemäß zwischen den entsprechenden Werten der S–S- und Si–Si–Bindung in den Molekülen S_2H_2 und Si_2H_6 .

Zur Untersuchung des chemischen Verhaltens von P_2H_4 gegenüber verschiedenen Reaktionspartnern wurde eine Arbeitstechnik verwendet, welche die Handhabung und das Arbeiten mit der Substanz in einem abgeschlossenen und mit einem inerten Gas gefüllten Raum gestatteten.

Aussprache:

U. Wannagat, Aachen: Es wird empfohlen, die Darstellung des P_2H_4 am P_2Cl_4 und LiAlH_4 bzw. des für die Deutung der Raman-Spektren benötigten P_2D_4 aus P_2Cl_4 und LiAlD_4 zu versuchen.

L. BIRKOFER und C.H. KAISER, Köln: 1,6-Naphthyridine.

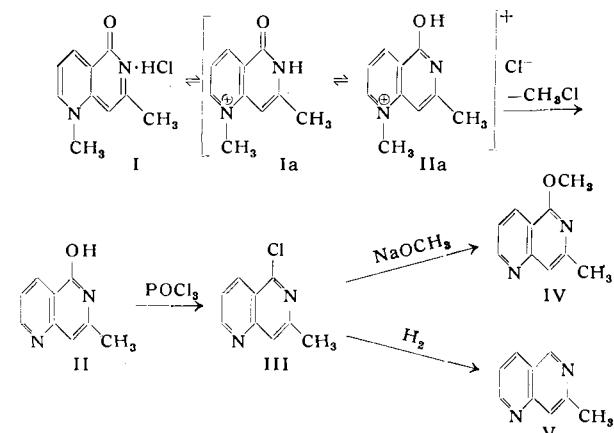
Das Bakterium *Pseudomonas fluorescens* produziert mehrere fluoreszierende Pigmente³⁾. Neben einem Chlorophyll-artigen Farbstoff bildet es Lactoflavin und ein wasserlösliches, gelbgrün fluoreszierendes Chromoproteptid. Die Struktur des Chromophors dieses Polypeptids ist bis heute noch ungeklärt.

Eine Verbindung, die in ihrem Fluoreszenz-Verhalten (Farbe, pH-Abhängigkeit) diesem Chromophor sehr stark ähnelt, ist das von Huff⁴⁾ gefundene Kondensationsprodukt aus N-Methyl-nicotinsäureamid, Aceton und KOH, das er als 1,7-Dimethyl-5-oxo-(1,5-dihydro-1,6-naphthyridin) (I) anspricht.

³⁾ L. Birkof er u. A. Birkof er, Z. Naturforsch. 3b, 136 [1948]; L. Birkof er, diese Ztschr. 62, 337 [1950].

⁴⁾ J. W. Huff, J. biol. Chemistry 167, 151 [1947].

Um Anhaltspunkte über den Bau des Bakterienpigmentes zu bekommen, haben wir diese Naphthyridin-Verbindung erneut dargestellt und näher untersucht. I, das als Hydrochlorid vorliegt und auch nach Ia oder Ib formuliert werden kann, verliert bei der Sublimation im Vakuum ein Mol Methylchlorid unter Bildung von 7-Methyl-5-oxy-1,6-naphthyridin (II). Andererseits ist es möglich durch Umsatz mit CH_3J und anschließende Behandlung mit AgCl II wieder in I zurückzuverwandeln. Die HO-Gruppe in 5-Stellung kann durch Chlor unter Bildung von 7-Methyl-5-chlor-1,6-naphthyridin (III) ausgetauscht werden. In methyalkoholischer Na-methylat-Lösung verwandelt sich III in 7-Methyl-5-methoxy-1,6-naphthyridin (IV). Durch reduktive Enthalogenierung von III konnte das 7-Methyl-1,6-naphthyridin (V), der Grundkörper von I, erhalten werden, womit wir das erste Sauerstoff-freie 1,6-Naphthyridin-Derivat in Händen haben.

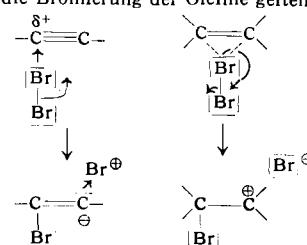


Sämtliche von uns dargestellte 1,6-Naphthyridine zeichnen sich durch eine lebhafte Fluoreszenz aus. I und II fluoreszieren in saurem Medium himmelblau und im alkalischen gelbgrün bzw. blaugrün. Im Gegensatz hierzu weisen III und V nur bei saurem pH Fluoreszenz auf, da sie, ihrer Konstitution entsprechend, in alkalischem Medium nicht als Anionen auftreten.

F. BOHLMANN, Braunschweig: Zur Natur der Acetylen-Bindung.

Die bekannten, nicht ohne weiteres verständlichen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung kommen beim Übergang zu Polyacetylen-Verbindungen verstärkt zum Ausdruck. Während die Geschwindigkeit nucleophiler Reaktionen mit zunehmender Zahl an konjugierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen zunimmt, werden die an sich schon sehr langsam verlaufenden elektrophilen Reaktionen noch weiter erschwert. An zahlreichen Beispielen läßt sich zeigen, daß die C-Atome der Acetylen-Bindung ausgesprochen elektrophilen Charakter haben. Dieses Verhalten kann durch eine genaue Betrachtung der Elektronenstruktur der Dreifachbindung im Vergleich zur Doppelbindung dargestellt werden. Die geringe Reaktionsbereitschaft der Acetylen-Bindung gegenüber elektrophilen Agensien läßt sich durch eine erhöhte Bindungsfestigkeit der π -orbitale, bedingt durch ihre stärkere Überlappung, erklären. In einem Näherungsverfahren läßt sich der π -Bindungsanteil an der Gesamtbindingssenergie im Äthylen und Acetylen errechnen. Die sich ergebenden höheren Werte für die Acetylen-Bindung stehen im Einklang mit dem experimentellen Material über die Reaktionsfähigkeit und spektralen Eigenschaften der Acetylen-Bindung.

Aussprache:
R. Huisgen, München: Vermutlich geht es doch zu weit, die Brom-Addition an die Dreifachbindung mit einem nucleophilen Angriff des Brom-Anions beginnen zu lassen. Da zweifellos Brom-Anion ein besseres nucleophiles Agens ist als Br_2 , müßte man mit wässriger Kaliumbromid-Lösung prächtig HBr an die Acetylen-Bindung addieren können, was natürlich nicht der Fall ist. Vortr.: Trotzdem sprechen die Versuche dafür. Reaktionen mit Halogen-Anionen sind m.W. nie beobachtet, z. B. auch nicht mit Crotonester, der ja sehr leicht nucleophilen Reaktionen zugänglich ist. M. E. wird die Brom-Moleköl nicht vorher in Ionen gespalten, sondern als solche mit einem einsamen Elektronenpaar nucleophil reagieren. Das gleiche dürfte umgekehrt für die Bromierung der Olefine gelten:



E. BRODA, K. NOWOTNY, T. SCHÖNFELD und O. SUSCHNY, Wien: *Uran-Gehalte österreichischer Braunkohlenaschen* (vorgegr. von T. Schönfeld).

In einigen Lagerstätten organischer Substanz (schwedischer Alaunschiefer, westungarische Braunkohle) ist Uran angereichert, das vermutlich durch Reduktion von Uransalzen abgeschieden wurde, die in durchsickernden Gewässern gelöst waren. In Ungarn und Schweden wird dieses Uran wirtschaftlich verwertet, obwohl z. B. der Uran-Gehalt des schwedischen Schiefers nur 100 bis 300 g/t beträgt. Um zu prüfen, ob österreichische Braunkohle in dieser Hinsicht Bedeutung gewinnen kann, haben Vortr. den U-Gehalt von 18 österreichischen Braunkohlenaschen bestimmt. Eine Probe aus Zillingsdorf ergab 100, eine Probe aus Trimmelkam (Salzachtal) 87, eine Probe aus Langau (Waldviertel) 45 g Uran/t. Die Uran-Gehalte der Aschenproben aus dem Alpengebiet liegen zwischen 8 und 21 g/t.

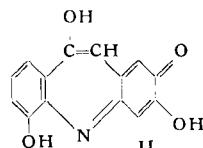
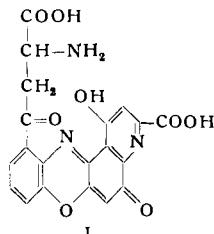
Die Analysen wurden nach einer radiochemischen Methode vorgenommen, die auf der Ausfällung des unmittelbaren Folgeprodukts des Urans, des ^{234}Th , als Hypodiphosphat beruht. Gefällt wurde aus der durch Aufschluß der Asche gewonnenen Lösung an Zirkonium-Träger, d. h. das in unwägbaren Mengen vorliegende ^{234}Th wird von Zirkoniumhypodiphosphat mitgerissen. Man mißt die Aktivität des geglätteten Niederschlags mit dem Geiger-Fenster-Zählrohr und vergleicht sie mit der Aktivität von Niederschlägen aus Lösungen mit bekanntem Uran-Gehalt. Die gemessene β -Aktivität röhrt fast zur Gänze vom ^{234}Pa her, welches das kurzlebige Folgeprodukt des ^{234}Th ist und sich mit diesem schon nach wenigen Minuten im radioaktiven Gleichgewicht befindet.

W. BUES, Stuttgart: *Strukturen in Polyphosphat-Schmelzen.*

Es wurden Schwingungsspektren von Schmelzen und Gläsern im System $\text{NaPO}_3/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ beschrieben. Tri- und tetraphosphat-Anionen liegen bei Temperaturen kurz oberhalb der Liquiduskurve im System $\text{NaPO}_3/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Schmelze mindestens zu 97% als definierte Polyanionen vor. Die Raman-Spektren von Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Polyphosphaten zeigen in ihren Spektren einen kontinuierlichen Übergang, der es gestattet, auch die Schwingungsspektren hochmolekularer Phosphate zuzuordnen. Aus Triphosphat und seinen höheren Homologen lassen sich unter bestimmten, streng einzuhaltenen Bedingungen Gläser darstellen, die die gleiche Zusammensetzung wie die Phosphat-Schmelzen haben, was durch ihr IR-Spektrum bewiesen wird. Bei Temperaturen oberhalb der Liquiduskurve beginnen Polyphosphat-Ketten in größere und kleinere Ketten zu dismutieren. Durch langsames Abkühlen von Schmelzen im System $\text{NaPO}_3/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dismutieren Di- oder Triphosphat längs der Liquiduskurve. So erhält man höhopolymerre Phosphat-Gläser, in die Di- und Triphosphat-Kristalle eingebettet sind. In Schmelzen hochpolymerer Phosphate sind die Phosphatketten nicht völlig desorientiert. Vielmehr zeigen sie etwa eine Ordnung der Phosphatketten, wie sie in kristallisierten Polyphosphaten vorliegt. Die IR-Spektren kristallisierten hochpolymeren Phosphate zeigen, daß die Phosphatketten aus langen geraden Ketten bestehen. Jedes Kettenglied enthält die Gruppe P_2O_6 . Somit haben das Kurrolsche Kalium- und Natriumsalz B die Formel $(\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6)_n$ bzw. $(\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6)_n$.

A. BUTENANDT, E. BIEKER T und G. NEUBERT, Tübingen: *Untersuchungen über Ommochrome, eine Klasse natürlicher Phenoxazonfarbstoffe.*

Die als Augen-, Haut- und Flügelpigmente bei den Insekten weit verbreiteten Ommochrom-Farbstoffe sind Endprodukte des Tryptophan-Stoffwechsels und bilden sich oxydativ aus 3-Oxypyridin. Untersuchungen über die Ommatine aus dem Schlupfsekret des kleinen Fuchses (*Vanessa urticae*) führten bisher zur Isolierung der Nativfarbstoffe Xanthommatin (I),



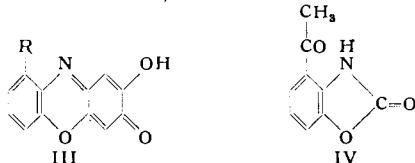
Rhodommatin und Ommatin D, während das Ommatin C ein Kunstprodukt zu sein scheint. Rhodommatin und Ommatin D sind chemisch wie das Xanthommatin⁵⁾ Phenoxazon-Deri-

⁵⁾ A. Butenandt, U. Schiedt, E. Biekert u. R. J. T. Cromartie, Liebigs Ann. Chem. 590, 75 [1954]; vgl. diese Ztschr. 67, 359 [1955].

vate. Die Oxydation von o-Aminophenolen wurde eingehend untersucht, wobei als Modellsubstanzen vor allem 3-Oxyanthranilsäure und 2-Amino-3-oxyacetophenon gewählt wurden. Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen dabei *Phenoaxazone* oder *Phenylchinon-imine*, die teilweise untereinander in einem pH-abhängigen, reversiblen Gleichgewicht stehen. Die große Alkal-Labilität der *Phenoaxzone* beruht auf der leichten hydrolytischen Aufspaltbarkeit der Sauerstoff-Brücke. Im Falle der 5-Acetylphenoxazone bildet sich dabei über eine *Phenylchinonimin-Zwischenstufe* ein Stickstoff-haltiges Siebenringssystem, das 3,6,10-Trioxo-5-dibenz-(b,f)-azepinchinonimin (2,5) (II).

Dasselbe Azepin-Gerüst entsteht direkt bei der Oxydation von 2-Amino-3-oxy-acetophenon mit Luft in schwach alkalischer oder mit Bichromat in saurer Lösung. 4,5-Dicarboxyphenoxazone-(2) und das entspr. Dicarboxyphenylchinonimin geben nach Alkalibehandlung und saurer Aufarbeitung ein *Phenoaxzon III* ($\text{R} = \text{COOH}$). Für solche *Phenoaxzone* wird eine neue Darstellungsmethode beschrieben, wobei Brenzcatechin in Gegenwart eines o-Aminophenol-Derivates in essigsaurer Lösung mit Kalium-eisen(III)-cyanid oxydiert wird. Der oxydative Abbau des 3-Amino-4,5-diacytlyphenoxazons-(2) mit Chromsäure führt zu 4-Acetylbenzoxazolon (IV), dessen Struktur durch Synthese bewiesen wurde.

Die Ommatine waren die ersten in der Natur aufgefundenen Farbstoffe, die der Klasse der *Phenoaxzone* angehören. Ein erweitertes Interesse kommt dieser Stoffklasse zu, seit H. Brockmann zeigen konnte, daß der Chromophor der Actinomycine ebenfalls *Phenoaxzon-Struktur*⁶⁾ besitzt.



Aussprache:

A. Butenandt, Tübingen: Zwischen der Synthese der Ommochrome und der Pteridine *in vivo* hat sich bei der Mehlmotte *Ephestia* eine bemerkenswerte Beziehung ergeben (A. Kühn): Mutanten, die kein Kynurenin synthetisieren und deshalb keine Ommochrome bilden können, enthalten in ihren Köpfen einen weit über der Norm der Wildform liegenden Gehalt an Pteridinen. Nach Verabfolgen von Kynurenin wird die Situation der Wildform hergestellt, d. h. Ommochrome gebildet und die Pteridin-Synthese wieder eingeschränkt. Möglicherweise handelt es sich bei den Synthesen der beiden Farbstoffklassen um Konkurrenzreaktionen am gleichen Reaktionsort, an den Eiweißgranulen der Ommatidien. — Die Untersuchungen über Ommochrome erlauben Hinweise auf die folgenden allgemeinen Ergebnisse: Die Konstitution des Xanthommatins wurde aus seiner vorher bekannten Biogenese geschlossen, das weist auf die Bedeutung der chemischen Genetik für die Konstitutionsermittlung unbekannter Naturstoffe hin. — Die Entdeckung, daß die seit 50 Jahren wohlbekannten Phenoxazon-Farbstoffe auch in der Natur vorkommen, erscheint ebenso bemerkenswert wie die Anregung, welche die Chemie der Actinomycine aus diesem Ergebnis der Insektenphysiologie erhalten hat. — Bisher wurde kein spezifisches Ferment gefunden, das aus Oxykynurenin oxydativ Xanthommatin herstellt. Dennoch kann dieser Prozeß enzymatisch vollzogen werden: Tyrosinase greift Oxykynurenin nicht an, setzt man aber Brenzcatechin hinzu, so wird dieses vom Enzym zum o-Chinon dehydriert; o-Chinon kann Oxykynurenin oxydativ in Phenoxazon-Farbstoff überführen und wird dabei wieder in Brenzcatechin zurückverwandelt. Im System Oxykynurenin (als o-Aminophenol), Brenzcatechin (als o-Diphenol) und Tyrosinase wirkt das o-Diphenol als Substrat der Tyrosinase und zugleich als Überträger der Fermentwirkung auf das Aminophenol. Es ist denkbar, daß die Synthese der Ommochrome *in vivo* sich dieses Mechanismus bedient. — Die Leichtigkeit, mit der sich unter geeigneten Bedingungen aus Phenoxazonen das Dibenz-azepin-Gerüst mit einem N-haltigen Siebenring von quasi aromatischem Charakter bildet, ist bemerkenswert. Es wird zu prüfen sein, ob solche kürzlich von Döring und Huisgen untersuchten Systeme auch in der Natur vorkommen.

E. CREMER und H. GRUBER, Innsbruck: *Kalorimetrische und berechnete Adsorptionswärme von Edelgasen an Aktivkohle* (vorgegr. von H. Gruber).

In der an berechneten Adsorptionswärmenden reichen Literatur finden sich besonders im Temperaturbereich über der kritischen Temperatur des absorbierten Gases nur sehr spärlich direkte kalorimetrische Bestimmungen von Adsorptionswärmenden. Um die Realität der nach verschiedenen Methoden bzw. Theorien berechneten Wärmenden einer Prüfung unterzuhören zu können, wurden die Adsorptionswärmenden von Edelgasen an Aktivkohle in Abhängigkeit von Temperatur direkt gemessen.

Die Bestimmung gelang mittels adiabatischen Kalorimeters (Pt-Widerstandsthermometer und Stromeichung). Die Wahl der Sorbenden, der Versuchsbedingungen (Druck- und Temperaturbereich) sowie der Vorbehandlung des Adsorbens (jeweilige Vorbelegung mit dem entspr. Sorbenden und Abpumpen bei der Versuchstemperatur bis zur mehrstündigen Druckkonstanz) geschah so, daß Chemisorption ausgeschlossen werden konnte.

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 617, 618 [1955].

Die Versuchsergebnisse zeigen einen monotonen, mit steigender Bedeckung anfänglich stark fallenden, ab einer Bedeckung von ca. $3 \cdot 10^{-5}$ Molen/g jedoch bei allen Sorbenden praktisch konstanten Verlauf der Adsorptionswärmen. Die anfänglichen Maximalwerte übersteigen in keinem Falle das Doppelte der konstanten Endwerte und können durch die Struktur des Adsorbens erklärt werden. Die thermodynamisch aus den entspr. Isothermen berechneten Wärmen sind deutlich höher als die kalorimetrisch gemessenen.

G. DREFAHL, Jena: *Die Addition von Acetylinitrat an Olefine.*

Die Einwirkung von Acetylinitrat bzw. Salpetersäure-Acetanhydrid-Mischungen auf trans-Stilben führt zu einer Addition unter Bildung der entspr. O-Acetyl-Nitro-Verbindung. Durch Reduktion erhält man daraus den Acetaminoalkohol, der sich unter Acyl-Wanderung aus dem Zwischenprodukt gebildet hat. Die Verbindung gehört der threo-Reihe an.

Auch bei Kern- und Brücken-substituierten Stilbenen kommt es zu einer Addition von Acetylinitrat, wobei die anschließend erhaltenen Aminoalkohole ausnahmslos der threo-Reihe angehören. Der Eintrittsort der Nitro-Gruppe und der Acetoxy-Gruppe steht in Übereinstimmung mit der auf Grund vorhandener Substituenten zu erwartenden Polarisation der Doppelbindung unter der Annahme einer Dissoziation des Acetylinitrats in $[\text{NO}_2]^+$ und $[\text{AcO}]^-$ -Ionen.

Die aus dem trans-Olefinen sterisch einheitlich erhaltenen threo-Verbindungen sind das Ergebnis einer cis-Addition. Zur Ausführung der Reaktion wurden die Olefine in Acetanhydrid gelöst und mit einem geringen Überschuß wasserfreier Salpetersäure zwischen -5° und $+20^\circ\text{C}$ versetzt. Die Ausbeuten an reinen Verbindungen liegen bei 40 %.

P. EHRLICH, Gießen: *Über die Hydridhalogenide der Erdalkalimetalle.*

Feste salzartige Hydridhalogenide sind bisher noch nicht bekannt. Vortr. stieß auf diese neue Stoffklasse bei Versuchen, einwertige Erdalkaliverbindungen darzustellen.

Die Hydridhalogenide lassen sich durch Zusammenschmelzen von Hydrid und wasserfreiem Halogenid bzw. von Metall und Halogenid in einer Wasserstoff-Atmosphäre gewinnen. Im Falle der Hydrid-jodide müssen beide Reaktionen im abgeschlossenen System (zugeschweißter Eisen-Tiegel) ausgeführt werden, um eine Abspaltung von Jod zu vermeiden. Dabei fallen die Verbindungen (bis auf das CaHJ) in großen, glänzenden Blättchen an und ähneln in ihrem Aussehen weitgehend dem Glimmer.

Mit Wasser reagieren die Verbindungen heftig unter Wasserstoff-Entwicklung und starker Erwärmung. Ein Lösungsmittel zu finden, in dem sich die Hydridhalogenide ohne Zersetzung lösen, ist bisher nicht gelungen. Erwartungsgemäß zeigen organische Verbindungen wie Chlorkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, Äther, Chinolin, Pyridin usw. keinerlei Lösungsvermögen.

Die Hydridhalogenide sind thermisch stabiler als die entsprechenden Hydride.

Der endgültige Beweis, daß es sich um neue Verbindungen handelt, wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und der thermischen Analyse erbracht. Alle neuen Verbindungen kristallisieren tetragonal im PbClF -Typ (Raumgruppe D_{4h}^7 , $P\bar{4}/nmm$); die Zustandsdiagramme der Systeme $\text{MeHal}/\text{MeH}_2$ zeigen Schmelzpunktsmaxima bei der Zusammensetzung MeHCl und je zwei Eutektika. Die Hydridhalogenide zeigen weder für die entsprechenden Dihalogenide noch für die Hydride ein Lösungsvermögen.

M. EIGEN, Göttingen: *Über sehr schnell verlaufende Ionenreaktionen in wässriger Lösung.*

Nach einem Überblick über neuere Methoden zur Messung der Geschwindigkeit schnell verlaufender chemischer Reaktionen wurden Kinetik und Mechanismus einiger Ionenreaktionen in wässriger Lösung diskutiert. Nach bisherigen Untersuchungen⁷⁾ zeichnen sich bimolekulare Reaktionen, an denen die lösungsmitteligenen Ionen H^+ und OH^- teilnehmen, vor anderen Ionenreaktionen durch sehr hohe Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} 1/Mol sec aus. (Beispiel: $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$: $4,5 \cdot 10^{10}$, $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $3 \cdot 10^{10}$, $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HSO}_4^-$: $1 \cdot 10^{11}$, $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$: $1,3 \cdot 10^{11}$ 1/Mol sec bei 25°C).

Die Geschwindigkeit anderer Ionenreaktionen, die ohne Beteiligung lösungsmitteliger Ionen verlaufen, ist dagegen – weit über die Beweglichkeitsunterschiede der Ionen hinaus – um Größenordnungen kleiner. Der Mechanismus der obengenannten, extrem schnell verlaufenden Reaktionen läßt sich auf Grund der besonderen Wechselwirkung der H^+ und OH^- -Ionen mit der Wasserstruktur verstehen (Protonenübergänge in H-Brücken bzw.

⁷⁾ Vgl. z. B. M. Eigen, Discuss. Faraday Soc. 17, 194 [1954] bzw. M. Eigen u. L. De Maeyer, Z. Elektrochem. 59, 986 [1955].

Hydratationskomplexen). Nach reaktionskinetischen Untersuchungen an Eis ist es wahrscheinlich, daß die Beweglichkeit der Protonen im H-Brückengitter wesentlich größer ist als die an sich bereits anomal hohe Beweglichkeit im Wasser. Letztere dürfte durch die Bildungsgeschwindigkeit von H-Brücken bestimmt sein. Die Übergangshäufigkeit von Protonen innerhalb von H-Brücken erreicht dagegen die Größenordnung der Ultrarotfrequenzen. Protonenübergänge in Wasserstoff-Brücken spielen auch in komplizierteren (biochemischen) Reaktionen eine Rolle.

E. EIPELT A U E R, Wien: *Die Bedeutung kalorimetrischer Untersuchungen für die Gipserzeugung und Gipsprüfung.*

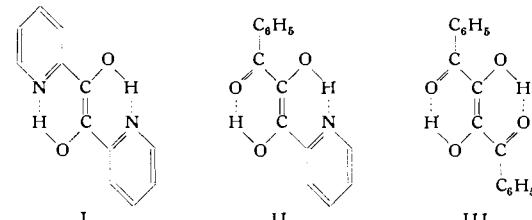
Halbhydratplaster können im trockenen und nassen Verfahren gewonnen werden, wobei entweder vorwiegend β - oder α -Halbhydrat erhalten wird. Obwohl beide Formen dasselbe Raumgitter haben, werden in der Literatur doch für verschiedene physikalische Größen erheblich unterschiedliche Werte angegeben.

Eine „rationelle Analyse“ von Baugipsen, also eine quantitative Messung der α - und β -Phasenmengen, ist laut Literaturhinweisen möglich durch Ermittlung der Hydratationswärmen der zu untersuchenden Gipse, nachdem die Hydratationswärmen für die reinen α - und β -Phasen bekannt sind. Die Verwirklichung stößt aber auf Schwierigkeiten, da speziell bei den β -Phasen neben den reinen Hydratationswärmen hohe Absorptionswärmen auftreten, insbes. wenn β -Plaster, wie meist üblich, stark überbrannt sind. Im Gegensatz zu reinen Restwasserbestimmungen, die auch den Grad des Überbrandes erkennen lassen, geben kalorimetrische Messungen ein anschaulicheres Bild über den enorm hohen, für die Halbhydratplastererzeugung unnutzten Brennstoffverbrauch, wenn der Gips bis zum zweiten Kochpunkt erhitzt wird, also von einem Restwassergehalt von 4–5 % nach dem ersten Kochpunkt auf einen Wassergehalt von 1–2 % z. B. weiter entwässert wird.

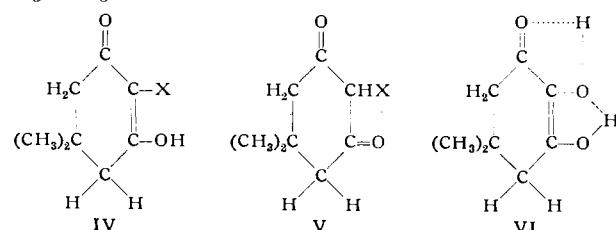
An sich lassen sich durch kalorische Messungen leicht die reinen α -Plaster von den β -Plastern unterscheiden. Die Gemische der beiden Formen können aber bis jetzt noch nicht kalorisch quantitativ erfaßt werden, da die β -Plaster kalorisch sehr schwanken, was mit ihrer stark variierenden Oberfläche zusammenhängt. Vortr. hält kalorimetrische Untersuchungen in Verbindung mit Oberflächenbestimmungen nach Blaine für aussichtsreich, um verschiedene Gipsqualitäten einwandfrei beurteilen zu können.

B. EISTERT, F. HAUPFER und M. MUNDER, Darmstadt: *Über Endiole und aci-Reduktone (vorgegr. von B. Eistert).*

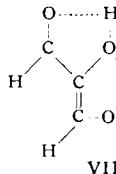
Freie Endiole $\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{R}$ sind nur unter bestimmten konstitutionellen Voraussetzungen existenzfähig, wenn nämlich die Ketolisierung zu $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{R}$ sterisch behindert ist, oder wenn die Endiol-Form durch Doppelhelat-Bildung stabilisiert ist. Als Vertreter der zweiten Art von Endiolen wurden das α -Pyridoin I, das Benzoylformoin III und die neu synthetisierte Verbindung II (Endiol-Form des α -Picoloyl-benzoylcarbinols) untersucht.



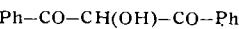
Ihre Endio-Struktur wurde durch typische Reaktionen bewiesen. In der Reihe der cyclischen aci-Reduktone, die die Gruppe $-\text{CO}-\text{C}(\text{OII})=\text{C}(\text{OH})-$ in einen im übrigen gesättigten Ring eingehaut enthalten, wurde (mit R. Wohlheim) das „Oxy-dimedon“ IV ($\text{X} = \text{OH}$) durch Hydrolyse des Diazo-dimedons synthetisiert. Es ist im Gegensatz zu anderen Dimedon-Derivaten (IV, $\text{X} = \text{H}$, CH_3 oder Br), die nur in OH-gruppenhaltigen Solventien in der Enol-Form IV, aber in Hexan-Lösung größtenteils als Diketon V vorliegen, auch in Hexan-Lösung enolisiert (UV-Spektrum); deshalb wird für das Oxydimedon die Doppel-5-Ring-Chelatformel VI vorgeschlagen.



Auch das Triose-Reduktor wird, in Anlehnung an einen Vorschlag von Eulers und gestützt durch Röntgen-Untersuchungen von Lundgren und Aurivillius, als Doppel-5-Ring-Chelat VII aufgefaßt, wofür weitere Argumente beigebracht werden. Das Dibenzoylcarbinol VIII kann aus sterischen Gründen kein solches Doppelchelat bilden und ist daher in neutraler Lösung kein aci-Reduktor.



VII



VIII

C. FRANZE, W. JOST und H. G. WAGNER, Göttingen:
Neuere Beobachtungen an Flammen.

Für die Ausbreitung laminarer Flammen sind im wesentlichen zwei Faktoren bestimmd: Die Größe der auftretenden Transportkoeffizienten und die Geschwindigkeit des Ablaufs der chemischen Reaktion.

Aus Dimensionsbetrachtungen erhält man für die Flammengeschwindigkeit, das heißt die Geschwindigkeit, mit der sich eine ebene Flamme senkrecht in das ruhend gedachte Frischgas fortpflanzt, den allgemein gültigen Zusammenhang:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{C}{\tau}}$$

Hier ist

Λ = Flammengeschwindigkeit cm/sec

C = gemittelter Transportkoeffizient, z. B. Diffusionskoeffizient oder Temperaturleitzahl cm^2/sec

τ = mittlere Reaktionszeit

Den Erfordernissen der Praxis entsprechend hat man lange versucht unter Zugrundelegung einer möglichst einfachen Reaktion die Flammengeschwindigkeit zu berechnen. Für den Chemiker ist jedoch der umgekehrte Weg, aus Flammengeschwindigkeiten qualitative und quantitative Rückschlüsse auf die in den Flammen ablaufenden Reaktionen zu ziehen, von viel größerem Interesse.

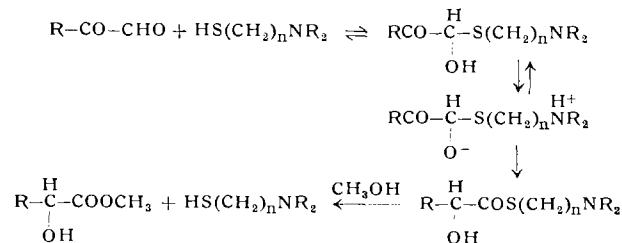
Eine Möglichkeit, nähere Einblicke zu gewinnen, besteht darin, zum Beispiel die mittlere Reaktionszeit τ systematisch zu variieren. Vortr. haben dazu als einigermaßen überschaubare Modellreaktion die CO-Oxydation bei Gegenwart von Wasserstoff gewählt. Mit gewissen Näherungsannahmen gelingt es, τ in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Gehalt zu berechnen und damit Aussagen über die Art der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen sowie die Größe der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten zu machen.

Weitere Versuche befaßten sich mit dem Einfluß von Brom auf die Flammengeschwindigkeit von CO-O₂-Gemischen mit verschiedenem Wasserstoff-Gehalt. Sie ergaben, daß (im untersuchten Konzentrationsbereich von 0 bis ca. 5 % Wasserstoff) die Wirksamkeit von kleinen Brom-Zusätzen umso größer ist, je größer der Wasserstoff-Gehalt im Gemisch ist. Dies ist besonders im Hinblick auf die Frage interessant, nach welchem Mechanismus Halogene und gewisse Halogen-Verbindungen, deren antikatalytische Wirkung schon länger bekannt ist, hemmend in die Reaktion von Kohlenwasserstoff-Flammen eingreifen.

V. FRANZEN, Heidelberg: Basische Thiole, eine neue Gruppe von Fermentmodellen.

Um einen organischen Katalysator als wirkliches Fermentmodell ansprechen zu können, muß er nicht nur die gleiche katalytische Wirkung wie das entsprechende Ferment zeigen, sondern darüber hinaus sollten auch der Wirkungsmechanismus von Modell und Ferment gleichartig sein. Die Glyoxalase I von E. Racker katalysiert in Gegenwart von Glutathion die Umwandlung von Methylglyoxal in S-Lactoylglutathion. Die freie SH-Gruppe des Glutathions ist für den Reaktionsablauf notwendig. Diese Enzymreaktion entspricht der intramolekularen Cannizzaro-Reaktion. Basische Thiole des Typs: $R_2N-(CH_2)_n-SH$ ($n \geq 2$) vermögen ebenfalls die intramolekulare Cannizzaro-Reaktion von α -Ketoaldehyden zu katalysieren. Primär entsteht bei dieser Reaktion ein Halbmereaptal, das sich anschließend in ein α -Hydroxy-monothiocarbonsäure-ester umwandelt. Der Wasserstoff muß bei dieser Umwandlung als „Hydrid-Ion“ wandern, da bei der Reaktion in schwerem Wasser kein an Kohlenstoff gebundenes Deuterium im Reaktionsprodukt vorhanden ist. Der α -Hydroxy-monothiocarbonsäure-ester kann mit dem Lösungsmittel weiter-

reagieren, das basische Thiol wird dabei wieder in Freiheit gesetzt. In Methanol entsteht so der Methylester einer α -Hydroxsäure.



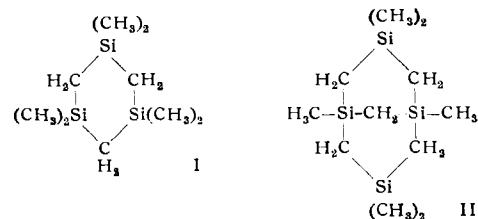
Für die Umsetzung eines α -Ketoaldehyds in den α -Hydroxsäure-ester genügen katalytische Mengen basischen Thiols. Die katalytische Aktivität der basischen Thiole ist von der Struktur des Katalysators sowie der Basizität der tert. Amino-Gruppe abhängig. In Anwesenheit eines optisch aktiven Katalysators entsteht aus Phenylglyoxal in Methanol optisch aktiver Mandelsäuremethylester.

Auch bei der enzymatischen Umwandlung von Methylglyoxal in Milchsäure muß der Wasserstoff von der Aldehyd-Gruppe zur Ketogruppe als Hydrid-Ion wandern, da beim Ablauf der enzymatischen Reaktion in D₂O die gebildete Milchsäure kein an Kohlenstoff gebundenes Deuterium enthält.

Katalytische und enzymatische Umwandlung der α -Ketoaldehyde in α -Hydroxsäuren verlaufen somit nach einem gleichartigen Mechanismus. Basische Thiole sind deshalb wirkliche Fermentmodelle für die Glyoxalase I. Die basischen Thiole sind zugleich die erste Gruppe von Fermentmodellen die eine Reaktion katalysieren, bei der unter physiologischen Bedingungen eine energiereiche S-Acyl-Verbindung gebildet wird.

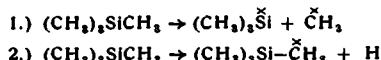
G. FRITZ und B. RAABE, Marburg: Cyclische Silicium-kohlenwasserstoffe durch thermischen Zerfall von Si(CH₃)₄ (vorgegr. von G. Fritz).

Bei der thermischen Zersetzung von Si(CH₃)₄ bilden sich um 700 °C neben gasförmigen Verbindungen verschiedene viskose Flüssigkeiten, schön kristalline weiße Substanzen, gelbe schmelzbare Stoffe und eine feste nicht schmelzbare unlösliche amorphe Substanz. Die gasförmigen und leichtflüchtigen flüssigen Verbindungen sind H₂, CH₄, SiH₄, C₂H₄, C₂H₆ und einfache SiH-haltige Alkylsilane wie z. B. (CH₃)₃SiH. Alle höher siedenden Verbindungen sind Siliciumkohlenwasserstoffe, die größtenteils cyclisch aufgebaut sind. Unter ihnen wurden außer dem Si₃C₉H₂₄ (I) die kristalline, bei 106 °C schmelzende Verbindung Si₄C₁₁H₂₈ (II) und ein weißer charakteristisch kristallisierender cyclischer Siliciumkohlenwasserstoff mit 5 Si-Atomen in der Molekül isoliert. Neben diesen Substanzen entsteht bei der Zersetzung des Si(CH₃)₄ eine



gelbliche feste Substanz, die um 60 °C erweicht und der bei einem Atomverhältnis von Si:C:H = 1:2,3:5 ein Molekulargewicht um 500 zukommt. Das Produkt gibt mit Alkalien keine H₂-Entwicklung. Nach diesen chemischen Eigenschaften und den analytischen Daten kann es nur cyclisch aus Si-C-Si-Einheiten (mit Wasserstoff am C) aufgebaut sein. Außer den genannten Produkten bildet sich beim Si(CH₃)₄-Zerfall eine hochpolymere gelbbraune unlösliche Substanz mit einem Atomverhältnis Si:C:H = 1:2:3. Die Substanz ist frei von elementarem Silicium, da sie mit alkoholischen Alkalien keine H₂-Entwicklung gibt und die Röntgenaufnahme keinen Anhalt für einen kristallinen Aufbau zeigt. Das Atomverhältnis und die Beständigkeit der Substanz gegen Alkalien geben zu erkennen, daß in dieser hochpolymeren Substanz die Si-Atome über Kohlenstoffatome, an die noch Wasserstoff gebunden ist, ringförmig verknüpft sind. Die Ausbeuten an hochsiedenden und festen Produkten beim Si(CH₃)₄-Zerfall sind am günstigsten, wenn die bei 720 °C [PSi(CH₃)₄ ~ 100 mm Hg] ausgeführte Zersetzung nach 2–5 min unterbrochen wird und die Zersetzungsprodukte in flüssiger Luft abgeschreckt werden. Ein großer Teil der gefundenen Reaktionsprodukte enthält die Gruppierung >Si—CH₂—Si<. Die Ausbildung dieser Bindungen ist darauf zurückzuführen, daß im Si(CH₃)₄ sowohl eine Spaltung

der Si-C- als auch eine Spaltung der C-H-Bindung eintritt nach



Unter Voraussetzung dieser Startreaktion läßt sich die Bildung der beim $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ -Zerfall aufgefundenen Produkte verständlich machen. Die Untersuchungen zeigen, daß man durch einfachen thermischen Zerfall des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ zu bisher nicht bekannten cyclischen Siliciumkohlenwasserstoffen gelangt.

O. GABRIEL, Wien: *Freie Nucleotide in biologischen Materialien.*

Die von Cohn ausgearbeitete Methode der Trennung von Nucleotiden an Ionenaustauschersäulen mit ihren zahlreichen Modifikationen, von denen diejenige der „gradient elution“ nach Poller und Mitarbeitern die wichtigste ist, erlaubt die Trennung und Identifikation von mono- und polyphosphorylierten Nucleotiden auch in komplizierten Mischungen. Diese Methode wurde vor allem benutzt, um die Strukturaufklärung der Nucleinsäuren vorwärtszutreiben und hat zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt. In zweiter Linie konnten verschiedene Autoren zeigen, daß in biologischen Materialien (Gewebehomogenate, Mikroorganismen u. a.) nicht unbeträchtliche Mengen freier Nucleotide vorkommen. Im Laboratorium des Vortr. wurden Gewebe der Thymusdrüse und Hefe unter verschiedenen Stoffwechselzuständen (Phosphat-verarbeitet und Phosphat-angereichert) auf den Gehalt an freien Nucleotiden untersucht. Es wurden sowohl im Thymus als auch in der Hefe zahlreiche freie Nucleotide mit Hilfe der Spektrophotometrie gefunden, deren Konzentration für das betreffende Material und auch für den Ernährungszustand charakteristisch ist. Schließlich wurde die Rolle der freien Nucleotide bei der Biosynthese der Ribonucleinsäure und der Desoxyribonucleinsäure besprochen.

H. HAHN und **F. BUROW**, Kiel: *Über die Bildungsenthalpien der Sulfide, Selenide und Telluride des Galliums und Indiums* (vorgetr. von H. Hahn).

Die Bildungsenthalpien der Sulfide, Selenide und Telluride des Galliums und Indiums waren bisher unbekannt. Lediglich für das In_2S_3 und InS waren durch thermodynamische Berechnungen auf Grund der Reaktion von In_2S_3 mit Wasserstoff die Bildungsenthalpien zu $-107,8$ bzw. $-40,3$ kcal/Mol abgeleitet worden.

Zur Bestimmung wurden die einzelnen Verbindungen sowie die gleichen Mengen eines Gemisches der beiden Elemente, Metall und Chalkogen, in einer Mikrokalorimeterbombe mit Sauerstoff verbrannt. Die Metallkomponente verbrannte dabei in der Regel quantitativ zu dem dreiwertigen Metalloxyd. Selen und Tellur verbrannten zu Selen- bzw. Tellurdioxyd, der Schwefel zu Schwefeltetraoxyd. Die Bildung von Schwefeldioxyd wurde nicht beobachtet. Ein wenn auch geringer Teil der Chalkogene blieb elementar zurück. Der Verbrennungsgrad wurde analytisch bestimmt.

Trägt man in einem Diagramm die Verbrennungswärmen der gleichen Einwaagen der Verbindungen sowie der Elementgemische gegen den Verbrennungsgrad auf, so erhält man zwei parallele Geraden, deren Differenz der Bildungswärme der Verbindung entspricht.

Die Bildungsenthalpien $-\Delta H_{\text{fus}}$ in kcal/Mol sind in Tabelle 1 angegeben. Die Genauigkeit der Bestimmungen beträgt ± 3 kcal. Die Bildungsenthalpien dieser Verbindungen werden mit denen der entsprechenden Oxyde und Halogenide sowie der Chalkogenide der Nachbarelemente verglichen.

Ga_2S_3	136,8	GaS	46,4	In_2S_3	101,6	InS	33,6
Ga_2Se_3	105,0	GaSe	35,0	In_2Se_3	82,2	InSe	28,2
Ga_2Te_3	65,0	GaTe	28,6	In_2Te_3	47,4	InTe	23,0

Tabelle 1

E. HARTERT und **O. GLEMSEK**, Göttingen: *Infrarotspektroskopische Bestimmung der Metall-Sauerstoff-Absstände in Hydroxyden, basischen Salzen und Salzhydraten.*

Das im Kristallgitter von Hydroxyden und basischen Salzen gebundene OH-Ion absorbiert infolge seiner OH-Valenzschwingung bei etwa $3\text{ }\mu$ Wellenlänge. Durch Wasserstoff-Brückenbindung, die die Valenzfrequenz erniedrigt, tritt noch eine zweite Absorption, eine Knickschwingung senkrecht zur OH-Valenz auf. Die Knickschwingung ist um so höherfrequent, je fester die H-Brückenbindung ist und wird noch zusätzlich beschleunigt, wenn die Bindung der OH-Gruppe an das zugehörige Metallatom fester wird. Eine Verfestigung der Me-OH-Bindung äußert sich kristallographisch in einer Verringerung des OH-Radius in Richtung auf das Kation; es kommen Werte von zirka 1,6 bis 1,1 Å vor. Dieser Radius $r(K)\text{OH}$ und damit der Me-OH-Abstand läßt sich spektroskopisch bestimmen, da man aus der Veränderung der OH-Valenzschwin-

gung (γ) die Festigkeit der H-Bindung kennt, und so den Einfluß der Me-OH-Bindung auf die Knickfrequenz (δ) erhält. Es läßt sich empirisch die einfache Gleichung

$$r(K)\text{OH} = 8,9 \cdot 10^{-4} (4720 - \delta - 0,7\gamma)$$

ableiten [$r(K)\text{OH}$ in Å, δ und γ in cm^{-1}]. Sie liefert, mit den entsprechenden δ - und γ -Werten für CH_3OH annähernd den kovalenten O-Radius von 0,66 Å, so daß die Verschiedenheit der $r(K)\text{OH}$ -Werte in Hydroxyden auf kovalente Bindungsanteile zurückgeführt werden muß. Eine der Knickschwingung der OH-Gruppe analoge Bewegung der H_2O -Molekel (gehinderte Rotation) läßt sich für eine spektroskopische Bestimmung der H_2O -Me-Abstände in Salzhydraten heranziehen.

Aussprache:

E. Hayek, Innsbruck: *Die Untersuchung von OH-haltigen Substanzen, die kein Schichtengitter haben, wären interessant, z. B. Hydroxylapatit und Libethenit.*

E. HAYEK und **H. SCHIMANN**, Innsbruck: *Fällungschromatographie wässriger Metallsalzlösungen* (vorgetr. von H. Schimann).

Das Verhalten der Kationen im wässrigen System, ohne Komplexbildner, gegen Adsorbentien wird von dem in Lösung gehenden Anion bestimmt. Es führt meist zur pH -bedingten Ausfällung von Hydroxyden oder basischen Salzen, so auch an Harzaustauschern, wenn nicht ein Anion geliefert wird, welches durch Bildung schwerlöslicher Verbindungen mit dem Hydroxyl-Ion konkurriert kann, wie PO_4^{3-} oder S^{2-} . Hierzu wird ein quantitatives Beispiel geliefert.

Im gleichen Sinn wurde das Verhalten von Anionen an verschiedenen Oxyden untersucht und festgestellt, daß die Reihenfolge der Fixierung vom Metall abhängig ist, also z. B. ZnO , PbO , La_2O_3 und Bi_2O_3 ganz verschiedene Folgen zeigen, im wesentlichen abhängig von den Stabilitätsbedingungen der gebildeten basischen oder neutralen Salze des Anions mit dem Kation des Oxydes.

F. HECHT, **F. F. KOCZY**, Göteborg; **R. PATZAK** und **E. TOMIC**, Wien: *Mikrochemische Beiträge zur chemischen Ozeanographie: Uran-Sedimentation; Mikrometeorite* (vorgetr. von F. Hecht).

Die Ostsee, ein geschlossenes Meeresbecken mit einer schmalen Verbindung zum Weltmeer, stellt ein ideales Prüffeld zur Verfolgung des Mechanismus der Uran-Verteilung und -Ausfällung dar. Uran wird bekanntlich in Sedimenten, besonders marinen Ursprungs, mit hohem Gehalt an organischer Substanz angereichert. So konnte Strom in Sapropelen norwegischer Fjorde Uran angereichert finden. Die Untersuchungen der Vortr. an schwedischen und finnischen Flüssen, die in die Ostsee einmünden, ergaben, daß die Flüsse aus dem Urgesteinsgebiet einen kleineren Uran-Gehalt aufweisen als Flüsse, die sedimentäres Gestein durchfließen. Der Uran-Gehalt des Flüßwassers aus dem Urgesteinsgebiet ist danach im Mittel $0,5 \cdot 10^{-6}$ g U/l gegenüber dem Uran-Gehalt der Nordsee, der bis zu $1,9 \cdot 10^{-6}$ g U/l beträgt. Der Radium-Gehalt der untersuchten Flüsse erreicht nur einen Bruchteil des Gleichgewichtswertes zu Uran. Die in den sauerstoffarmen Schichten des Tiefenwassers auftretende Anreicherung an Uran (bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ g U/l) ist wahrscheinlich durch kolloidale Ausfällung bedingt, indem Uran zu U(IV) reduziert wird und mit organischen Zerfallsprodukten kolloidale, unlösliche Komplexe bildet. Messungen an Ostsee-Sedimenten bestätigten die Konzentrierung des Urans in sapropelischen Schichten (bis zu $10 \cdot 10^{-6}$ g U/g). Es scheint sicher, daß das mit den Flüssen einströmende Uran am Sohle der Kontinente ausgefällt wird. Der Ausfällungsprozeß erfordert biologische Aktivität mit Erniedrigung des Sauerstoff-Gehaltes. Nur dort, wo solche Bedingungen fehlen, können Flüsse, die unmittelbar in den Ozean münden, zur Erhöhung des Uran-Gehaltes des Weltmeeres beitragen.

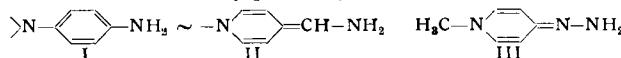
Ein zweites geochemisches Problem stellen die mikroskopisch kleinen, magnetischen Kugelchen dar, die nicht nur in den Tiefseeproben der „Challenger“-Expedition, sondern neuerdings auch in den Bohrkernen der schwedischen Tiefsee-Expedition 1947/48 gefunden wurden. Sie bestehen aus Eisenoxyd (Magnetit) mit Eisenkern. Es konnten in einer Probe jedoch ungefähr 5% Nickel und ein höchstens gleich großer, eher niedrigerer Kobalt-Gehalt nachgewiesen werden (Gesamtgewicht der Probe 50 µg). Dies macht den bisher vermuteten, aber noch nicht bewiesenen kosmischen Ursprung dieser Kugelchen als „Mikrometeorite“ (Schmelztröpfchen verbrennender, nicht die Erdoberfläche erreichender Meteoriten), die im Laufe geologischer Zeiträume durch die Atmosphäre niederschweben und sich am Ozeanboden absetzen, wahrscheinlich.

H. HÖRMANN, Regensburg: Erfahrungen bei der Veresterung und Reduktion von Peptiden.

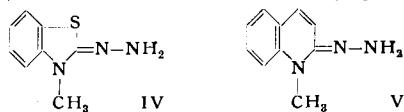
Zur Bestimmung Carboxyl-endständiger Aminosäuren in Peptiden durch spezifische Reduktion der Carboxyl-Gruppe eignet sich Lithiumborhydrid, wie eine Übersicht über das Reduktionsvermögen verschiedener Metallhydride gegenüber Carbonyl-Verbindungen zeigt⁸⁾. Es reduziert die Carboxyl-Gruppe in ihrer veresterten Form vollständig und läßt, im Gegensatz zu Lithiumaluminiumhydrid, Peptidbindungen unangegriffen. Peptid-Spalten und andere Nebenreaktionen wurden bei der Reduktion synthetischer Peptidester niemals festgestellt. Dagegen bereitete die notwendige Veresterung vor der Reduktion in einigen Fällen Schwierigkeiten. Während man Glycyl-phenylalanin und Prolylglycyl-phenylalanin mit Methanol-Salzsäure noch unter Inkaufnahme geringfügiger Peptid-Spalten verestern konnte, spaltete Glycyl-phenylalanyl-serin unter denselben Bedingungen etwa 20% des Glykokolls als Ester ab. Die beiden restlichen Aminosäuren hatten sich zu einem Diketopiperazin ringgeschlossen. Ähnlich, aber noch etwas unübersichtlicher war das Bild nach Veresterung mit Methanol-Essigsäureanhydrid. In diesem Falle beobachtete man außerdem noch eine Acyl-Wanderung an der Serin-Bindung im Ausmaß von etwa 14%. Dagegen ließen sich sämtliche untersuchten Peptide ohne jegliche Nebenreaktionen mit Diazomethan verestern, wenn man ihre freien Amino-Gruppen durch geeignete Reste, in diesem Fall den DNP-Rest, schützte.

S. HÜNIG, Marburg-Lahn: Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung.

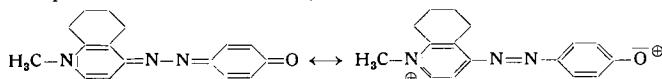
Die auffällig glatte oxidative Kupplung von p-Phenylendiaminen (I) mit Phenolen zu Indoanilin-Farbstoffen ist an die Konstitution des Amines gebunden. Es müssen zwei Amino-Gruppen an den Enden eines konjuguierten Systems stehen.



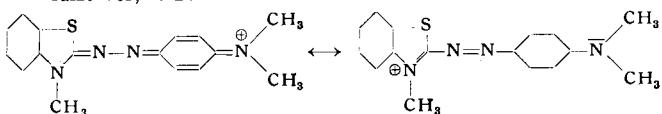
Diese Voraussetzungen erfüllen auch die hypothetische Verbindung II sowie das synthetisierte N-Methyl-pyridon-4-hydrazon (III), welches tatsächlich mit Phenolen, aktiven Methylen-Verbindungen und Aminen zu heterocyclischen Azofarbstoffen kuppelt. Neben zahlreichen ähnlichen Hydrazonen kuppeln vor allem IV (Besthorn 1910) und V (Fuchs u. Grauaug 1928) glatt zu Azofarbstoffen, was den früheren Bearbeitern entging.



Die Phenol-Farbstoffe sind zwischen einer unpolaren Azin- und einer zwitterionischen Azo-Grenzstruktur mesomer. Sie zeigen positive Solvatochromie, z. B.



Die violetten bis blaugrünen Amin-Farbstoffe liegen als Farbsalze vor, z. B.



Diese oxidative Kupplung macht eine neue Klasse von heterocyclischen Azo-Farbstoffen zugänglich, welche durch Diazotieren und Kupplung nicht zugänglich ist, zumal sich auch die entsprechenden, am Hetero-N-atom nicht alkylierten Amine — mit Ausnahme des 2-Aminothiazols und seiner Derivate — praktisch nicht diazotieren und kuppeln lassen. Der Chemismus der oxydativen Kupplung entspricht wahrscheinlich dem der Indoanilin-Farbstoffbildung⁹⁾; Diazonium-Ionen treten nicht auf.

G. JANGG, Wien: Die Gleichgewichtskonstante von Ionenaustauschreaktionen.

G. KELLNER, L. STOCKINGER, B. FIGDOR, O. SUSCHNY, P. UCCUSIC und E. BRODA, Wien: Untersuchungen an Kulturen von Krebsgewebe mit Radiokohlenstoff (vorgebr. von E. Broda).

Der Stoffwechsel von Gewebekulturen kann untersucht werden, indem den Kulturen am Kohlenstoff markierte Nährstoffe zugeführt werden und dann die Radioaktivität der Stoffwechselprodukte bestimmt wird. Als Nährstoff wird von Vortr. zumeist radiophotosynthetisch gewonnene Glucose sehr hoher spezifischer

⁸⁾ Siehe H. Hörmann, diese Ztschr. 68 [1956], im Druck.

⁹⁾ S. Hüning u. W. Daum, Liebigs Ann. Chem. 595, 131 [1955].

Aktivität verwendet. Die Aktivitätsmessung gelingt mit fast 100% Ausbeute, indem das durch Verbrennung erhaltene Kohlenstoffdioxid in das Innere eines Gas-Geiger-Zählrohrs eingeführt wird.

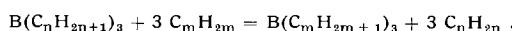
Die Gewebe werden als sehr dünne Schichten gezüchtet, zu denen die Nährlösung vollkommen gleichmäßigen Zutritt hat. Die Schichten werden aus Zellsuspensionen erhalten, so daß für jeden Versuch eine gleiche Zellzahl verwendet werden kann. Nach Versuchsende werden die Zellen wieder gezählt. Die Stoffwechselleistung kann deshalb auf die einzelne Zelle bezogen werden. Untersucht wurden Hühnerfibroblasten, Hela- und Helius-Carcinom. Als Nährlösung dient eine Mischung von Hühner-Embryonalextrakt, menschlchem Serum, menschlicher Aszites-Flüssigkeit und Radioglucose.

Es wird über die Produktion von Kohlendioxid, Carbonsäuren und Basen (einschließlich Aminosäuren) in radioaktiver Form durch gesunde und Krebskulturen berichtet. Das Verhältnis der Aktivitäten in CO_2 und Carbonsäuren ist in Krebsen außerordentlich viel kleiner als in normalem Gewebe. Weitere Versuche ergaben, daß die Krebsen gegen Cyanid sehr viel weniger empfindlich sind als die Fibroblasten; in einem breiten Konzentrationsbereich werden nur die gesunden Zellen, nicht aber die Krebszellen durch Cyanid abgetötet. Prüfung mit Radioglucose hat gezeigt, daß bei Cyanid-Behandlung die Atmung der Fibroblasten und der Krebsen (wo sie von vornherein gering ist) herabgesetzt wird, während zunächst keine Verminderung der Erzeugung von Carbonsäuren oder basischen Stoffen (einschließlich Aminosäuren) beobachtet wird.

R. KÖSTER, Mülheim/Ruhr: Neue präparative Möglichkeiten in der Bor- und Silicium-Chemie.

Aluminiumtrialkyle sind heute sehr leicht zugänglich¹⁰⁾. Bei der Reaktion mit Bortrifluorid erhält man nach E. Wiberg¹¹⁾ die entsprechenden Bortrialkyle.

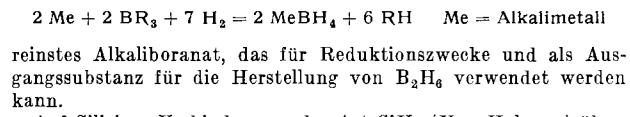
Es wurde zunächst die Reaktionsfähigkeit der Aluminium- und Bortrialkyle gegenüber Olefinen miteinander verglichen¹²⁾. Eine Addition von Boralkylen an die C=C-Doppelbindung gibt es offenbar nicht. Dagegen existiert die sog. Verdrängungsreaktion:



Sie ist beim Bor variationsfähiger als beim Aluminium. Einige Möglichkeiten dieser Reaktion wurden diskutiert.

Wasserstoff unter Druck spaltet aus Aluminium- bzw. Bortrialkylen einzelne Alkyl-Gruppen als Alkan ab. Dies begründet eine neue Methode der Herstellung von R_2AlH , $\text{B}_2\text{H}_2\text{R}_4$ und $\text{B}_2\text{R}_3\text{H}_3$.

Die Umsetzung von Borwasserstoff-alkylen mit Alkalimetall verläuft unter Disproportionierung der Bor-Verbindung. Sie liefert quantitativ Alkaliborhydrid MeBH_4 neben Bortrialkyl und elementarem Bor in kolloider Form. Eine Kombination dieser Reaktion mit der oben erwähnten Hydrierungsreaktion ergibt nach



Auf Silicium-Verbindungen der Art SiX_4 ($X = \text{Halogen}$) übertragen, ergibt die Umsetzung mit Aluminiumtrialkyliden die entspr. $\text{SiR}_n\text{X}_{4-n}$ -Verbindungen. Bei der Einwirkung von Alkylaluminiumwasserstoff-Verbindungen auf Siliciumhalogenide erhält man Silicium-Wasserstoff-Verbindungen, da der Wasserstoff wesentlich leichter austauscht als die Alkyl-Gruppe. Auf diese Weise ist z. B. Siliciumtetrahydrid sehr leicht zugänglich.

Viele der erwähnten Verbindungen haben Bedeutung für die präparative Chemie, einige Methoden eröffnen neue Wege für die Technik (z. B. Silicone).

F. KORTE, Bonn und **H. MACHLEIDT**, Hamburg: Die Oxymethylenlacton-Umlagerung als neues Verfahren zur Synthese cyclischer Äther und Acetale.

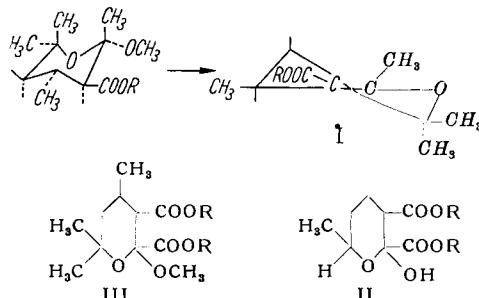
Die Umlagerung von α -Oxymethylen- γ - oder δ -lactonen in Methanol/ H^+ führt zu 2-Methoxy-tetrahydrofuran oder -tetrahydropyran-carbonsäuren, welche in Gegenwart von Polyphosphorsäure unter CH_3OH -Abspaltung in Dihydrofuran oder -pyran-Derivate übergehen. Das α -Acetyl- δ -caprolacton liegt in fester Form 100 proz. enolisiert, das α -Acetyl- β,δ -dimethyl- δ -caprolacton dagegen in reiner Keto-Form vor. Das Letztere zeigt eine verzögerte Enol-Reaktion, die nicht auf trans-Fixierung zurückgeführt werden kann. Hier liegt ein besonders deutlicher Fall der Beeinflussung des Keto-Enol-Gleichgewichtes durch einen α -stän-

¹⁰⁾ Vgl. K. Ziegler: Experientia Supplementum II, S. 274 ff., 1955 und diese Ztschr. 67, 424 [1955].

¹¹⁾ Vgl. FIAT-Review 23, S. 228 nach J. Goubeau.

¹²⁾ Vgl. K. Ziegler u. a., diese Ztschr. 64, 323 ff. [1952].

digen, verzweigten Substituenten vor. Bei der Umlagerung in CH_3OH entstehen vorwiegend 2-Methyl-dihydrofuran- oder -dihydropyran-carbonsäureester. Durch die CH_3 -Gruppe in 2-Stellung wird der Anteil der Doppelbindung auf 50–60 % erhöht. Im Falle des 2,4,6,6-Tetramethyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäureester (Formel I) wird aus sterischen Gründen der Anteil der ungesättigten Verbindung auf etwa 90 % erhöht. Das α -Athoxalyl- γ -butyrolacton gibt bei der Umlagerung zwei stereoisomere 2-Methoxy-tetrahydrofuran-2,3-dicarbonsäureester; bei der Methanol-Abspaltung bildet sich aus beiden der 4,5-Dihydrofuran-2,3-dicarbonsäureester. Aus dem α -Athoxalyl- δ -caprolacton entsteht dagegen unter gleichen Bedingungen der 2-Oxy-6-methyl-tetrahydropyran-2,3-dicarbonsäureester (Formel II). Das α -Athoxalyl- β , δ -dimethyl- δ -caprolacton ergibt bei der Umlagerung einen 2-Methoxy-4,6,6-trimethyl-tetrahydropyran-2,3-dicarbonsäureester (Formel III). Die Verschiedenheit der unter gleichen Bedingungen entstandenen Endprodukte lässt sich auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurückführen. Die



H^+ -katalysierte Methanolyse ergibt wie bei tert. Estern also auch bei tert. Lactonen eine Sprengung der $\text{C}-\text{O}$ -Bindung (A_{AL} 1), während die sekundärer Ester und Lactone zu einer Lösung der $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ -Bindung führt (AAC 2). Durch sterische Hinderung findet an der 2-Oxy-Verbindung keine weitere Ketalisierung statt. Die Umlagerung substituierter α -Oxymethylen-lactone erwies sich als allgemein gültig und ist auch auf 3-Oxymethylen-tetrahydro- γ -pyron zu übertragen.

Aussprache:

H. Hörmann, Regensburg: Die geringe Enolisierungstendenz der α -Ketobutyrolactone gegenüber den stark enolierten α -Ketovalerolactonen dürfte auf die Starrheit des 5-Ringes zurückzuführen sein, der eine intramolekulare Wasserstoff-Bindung nicht zuläßt. Vortr.: Man wird mit allgemein gültigen Formulierungen vorsichtig sein müssen, da z. B. nicht alle β -Keto- δ -lactone stark enoliert sind. Das α -Acetyl- β , δ -dimethyl- δ -caprolacton liegt z. B. überwiegend in der Keto-Form vor.

K. KRATZL, G. BILLEK, W. SCHWEERS, A. GRAF, G. HOFBAUER, K. BUCHTELA und E. KLEIN, Wien: Über den Nachweis von ^{14}C markierten Guajacylketonen in Ligninen (vorgetr. von K. Kratzl).

Um einen Stoff als Lignin zu kennzeichnen, ist das Studium der wichtigsten Abbaureaktionen notwendig. Neben Oxydation und Hydrogenolyse sind die Äthanolyse und alkalische Hydrolyse vor und nach Sulfitierung zu nennen. Namentlich die letzten zwei Reaktionen wurden vom Vortr. als Mikromethoden ausgebaut, um auch biologisches Material aufzuarbeiten.

Um diese Reaktionen an Implantaten von ^{14}C markierten Lignin-Vorstufen anzuwenden, wurde vorerst ihre Brauchbarkeit an enzymatischen Dehydrierungspolymerisaten im Sinne Freudenberg's von p-Oxymalkoholen im unmarkierten und markierten Zustand überprüft. Nach Hibbertscher Äthanolyse von Lignin werden die Guajacylketone I = $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CH}_3$, II = $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, III = $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ und der Aldehyd IV = $\text{R}-\text{CHO}$ erhalten. R ist – je nach verwendetem Lignin oder Zimtalkohol = Guajacyl-, p-Hydroxyphenyl- oder Syringyl-Rest.

Das Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol ergab alle vier, dasjenige aus p-Oxymalkohol I und II, eine Dehydrierungspolymerisat-ähnliche Substanz aus Sinapinalkohol II und III. Von den Zwischenprodukten (sek. Bausteine Freudenberg's¹³), gab der β -Coniferylather des Guajacylglycerins (A) I, III und IV. Beim Sinapinalkohol wurde aus den in organischen Lösungsmitteln löslichen Zwischenprodukten alle vier nachgewiesen; hier dürfte es sich um eine analoge Struktur wie A handeln. Auch frischer Cambialsaft (Fichte) ergab alle vier. Damit wurde bei verschiedenen Dehydrierungspolymerisaten und Zwischenprodukten der Übergang der Seitenkette in eine höhere Oxydationsstufe, die äthanolyzierbar ist, bewiesen und die Überlegungen Adlers¹⁴) gestützt.

¹³) K. Freudenberg u. W. Eisenhut, Chem. Ber. 88, 626 [1955].
¹⁴) E. Adler u. S. Yilner, Svensk Papperstidn. 57, 78 [1954].

Dieser Übergang zur Lignin-ähnlichen Struktur der Seitenkette konnte auch *in vivo*, wie bereits mitgeteilt¹⁵) an ^{14}C -Coniferin-Implantaten durch Nachweis der Aktivität der Hibbertschen Bausteine erbracht werden*).

Als weitere Reaktion wurde die alkalische Hydrolyse vor und nach Sulfitierung des Dehydrierungspolymerisates studiert (Coniferylaldehyd-Typus). Hier wurde wie aus Holz lignin bzw. Brauns-Lignin Vanillin und Acetaldehyd erhalten, deren Ausbeute durch Sulfitierung wesentlich erhöht wird. Auch Acetovanillon und etwas Formaldehyd waren nachweisbar.

Sogar die wäßrige Hydrolyse des Dehydrierungspolymerisates bei 175 °C ergab neben viel Coniferylaldehyd II und IV, ähnlich wie es Goldschmidt bei Holz¹⁶) gefunden hat.

Der wichtigste Befund war, daß auch das verholzende Cambium das ^{14}C -Coniferin in Stoffe umwandelt, die die aktiven Hibbertschen Körper (neben vielen anderen) ergeben – ein Beweis für die Lignin-Ähnlichkeit einer gewissen Seitenkettenkonfiguration (Guajacylglycerin-Typ).

H. KREBS, W. HOLZ, K. H. MÜLLER, W. LIPPERT und K. H. WORMS, Bonn: Neuere Ergebnisse zur Allotropie des Arsens (vorgetr. von H. Krebs).

Eine dem schwarzen Phosphor isotope rhombische Modifikation des Arsens läßt sich leicht gewinnen durch Erhitzen amorphen β - und γ -Arsens bei Gegenwart von metallischem Quecksilber auf 125–175 °C.

Mischkristalle mit schwarzem Phosphor werden erhalten

a) mit 43–74 At% Arsen durch Abkühlen einer Schmelze entsprechender Zusammensetzung¹⁷),

b) mit 0–43 At% Arsen durch wochenlanges Temperi von schwarzem Phosphor mit As-reicherem Mischkristall bei Gegenwart von metallischem Quecksilber und etwas weißem Phosphor auf ca. 380 °C.

Die b-Konstante des Gitters wird beim Übergang von schwarzem Phosphor zum rhombischen Arsen nur wenig aufgeweitet, da das Resonanzbindungsyste innerhalb einer Doppelschicht¹⁸) mit schwerer werdendem Atom erwartungsgemäß stärker in Erscheinung tritt¹⁹). Die elektrische Leitfähigkeit polykristalliner Proben der ungefähren Zusammensetzung PAs_2 ist auf Elektronen-defektleitung zurückzuführen und steigt bei Dotierung mit Si, Ge oder Sn erheblich an.

Die Verwandtschaft der Resonanzbindungen zwischen Elektronen in p-Zuständen beim PbS-Typ (NaCl-Gitter) und beim rhomboedrischen As-Typ läßt sich beweisen durch Mischkristallbildungen. Im rhomboedrischen As lassen sich ca. 25 % aller As-Atome durch GeTe substituieren, im Sb-Gitter entsprechend ca. 25 % durch GeTe und ca. 15 % durch SnTe. Die Goldschmidtschen Ionenradien vom Ge^{2+} , Sn^{2+} und Te^{2-} sind viel zu klein bzw. zu groß, als daß Substitution auftreten könnte.

GeTe selbst bildet bei tiefen Temperaturen ein As-Gitter und erreicht bei ca. 400 °C die kubische Steinsalzstruktur²⁰). Dies ist auf eine Verstärkung der Resonanzbindung mit steigender Temperatur zurückzuführen. Es kann wohl angenommen werden, daß die Ausdehnungsanomalien im rhomboedrischen As²¹) sowie im hexagonalen Se²²) durch ähnliche Ursachen bedingt sind. Die im Falle des Se von de Boer²³) gegebene Deutung (Rotation der Seitenketten) dürfte kaum zutreffend sein, da ein zugespitztes Patterson-Diagramm bei Projektion parallel 0001 Kugelsymmetrie für die Selen-Atome ergibt.

U. KRÜERKE, München: Über Acetylen-Derivate des Bors.

Mit dem Namen „Äthinyl-bor-Verbindungen“ werden solche Substanzen bezeichnet, welche die Konfiguration $>\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ besitzen. Ihre Darstellung wurde bisher noch nicht versucht.

Aus den zunächst vorzugsweise mit Phenylacetylen ausgeführten Experimenten geht folgendes hervor: 1.) Im Gegensatz zu gesättigten Organo-bor-Derivaten unterliegt die $\text{B}-\text{C}$ -Bindung

¹⁵) K. Kratzl, G. Billek u. W. Schweers, Referatenbd. XIV. Intern. Kongress für reine und angew. Chemie, Zürich 1955, S. 377. Mitt. d. Österr. Ges. f. Holzforschung 7, 3 [1955] in Intern. Holzmarkt, Januar 1955, Nr. 2; Dissertat. W. Schweers, Universität Wien 1955.

¹⁶) O. Goldschmidt, Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind. 38, 728 [1955].
¹⁷) Anmerkung während der Korrektur: Inzwischen ist es gelungen, an ^{14}C -Coniferin-Implantaten durch Äthanolyse und Oxydation den Körper III (Guajacyl-methyldiketon) in kristallisierter Form und konstanter spez. Aktivität zu erhalten.

¹⁸) Vgl. auch W. Klemm u. J. v. Falkowski, Z. anorg. allg. Chem. 256, 343 [1948].

¹⁹) H. Krebs, H. Weitz u. K. H. Worms, ebenda 280, 119 [1955].

²⁰) H. Krebs, Acta Crystallogr. (Copenhagen) 9, 95 [1956].

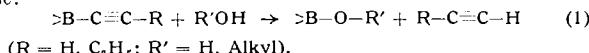
²¹) K. Schubert u. H. Fricke, Z. Naturforschg. 6a, 78 [1956].

²²) W. Klemm, diese Ztschr. 67, 164 [1955].

²³) M. Straumanis, Z. Kristallogr. 102, 432 [1940].

²⁴) F. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 151 [1943].

in Nachbarschaft zu einer Kohlenstoff-Dreifachbindung der Protolyse:



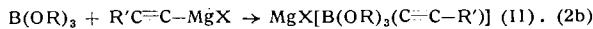
2.) Negative Gruppen am Boratom fördern die Polymerisation der Acetylen-Komponente, was die Darstellung sehr erschwert.

3.) Metallacetylde werden von koordinativ ungesättigten Bor-Verbindungen leicht angelagert.

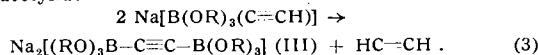
So addieren Borsäureester Alkaliacetylde unter Bildung unsymmetrischer Komplexe (nicht kristallin) definierter Zusammensetzung:



In gleicher Weise werden bei tiefer Temperatur Grignard-Verbindungen aufgenommen:

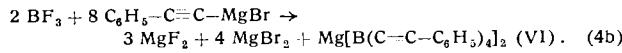
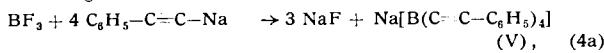


Höhere Temperaturen bewirken sowohl während der Umsetzung als auch bei den freien Komplexen (I und II) Polymerisation, wenn R' = C₆H₅ ist. Derivate mit R' = H dismutieren wie Mononatriumacetylid:

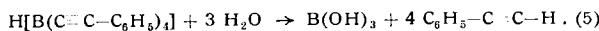


Bei der Hydrolyse von (I) und (II) erhält man, wenn R' = C₆H₅ ist, neben Borsäure in geringer Menge Phenyläthinylborsäure, C₆H₅C≡C-B(OH)₂ (IV).

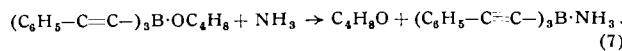
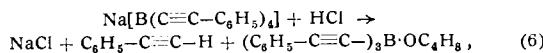
Für die Darstellung der Äthinyl-bor-Verbindungen durch direkte Substitutionsreaktionen am Boratom kommen also offenbar nur die Bortrihalogenide in Frage. Doch kann bei der Einwirkung von C₆H₅-C≡C-Na auf BCl₃ oder BBr₃ selbst bei -60 °C Polymerisation nicht vermieden werden; HC≡CNa reagiert unter explosionsartig verlaufender Zersetzung. Nur durch Anwendung von Bortrifluorid läßt sich die Bildung polymerer Produkte ganz unterdrücken. In jedem Falle muß aber die Konzentration an Bor-Halogen-Verbindungen im Reaktionsgemisch möglichst klein gehalten werden. Infolge des dadurch bedingten Überschusses an Substitutionsmittel fallen die Äthinyl-bor-Derivate als Komplexverbindungen an:



Tetra-phenyläthinyl-borate (V und VI), die beispielsweise aus Wasser, Äther, Alkoholen und Tetrahydrofuran als Kristalle mit verschiedenem, vom Kation abhängigem Solvensgehalt isoliert werden können, hydrolysieren im neutralen und alkalischen Medium nicht; dagegen solvolyisiert die in wäßrig-saurer Lösung entstehende freie Säure vollständig:



Bor-triphenyläthinyl (VII) kann nur in nicht protonaktiven Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Äther mit Hilfe ätherischer Salzsäure dargestellt werden, doch auch hier nur in Form von Additionsverbindungen:



Die Abspaltung der angelagerten Komponente (im Vakuum bei 80 °C und höher) führt sofort zur Polymerisation des freigesetzten Bor-triphenyläthiins.

Die Darstellung von Acetylen-Derivaten des Bors wird also aus den angegebenen Gründen in den meisten Fällen nur über die relativ stabilen Komplexsalze möglich sein. Weitere Untersuchungen zum Verhalten des Acetylen selbst und seiner aliphatischen Abkömmlinge sind noch nicht abgeschlossen.

Aussprache:

O. Glemser, Göttingen: Sind auch andere Salze als Natrium-, Ammonium- und Magnesiumsalze des Natriumbortetraphenyl-acetylens dargestellt worden? Vortr.: Man erhält aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes weiße Niederschläge mit verschiedenen Kationen, z. B. Kalium, Lithium, Calcium, Aluminium u. a. Die genaue Zusammensetzung der Fällungen wurde aber noch nicht untersucht.

K. H. LIESER, Darmstadt: Die Fehlordnung im Silberjodid.

Das Silberjodid ist als Modellsubstanz zur Untersuchung von Fehlordnungerscheinungen besonders geeignet. Es wurden eine Reihe von Besonderheiten gefunden, die auf die thermische Fehlordnung zurückgeführt werden.

1.) Spezifische Wärme: Messungen der spezifischen Wärme des Silberjodids führten zu einem Wert für die Fehlordnungsenergie im β-AgJ von etwa 16 kcal/Mol. – 2.) Thermische Ausdehnung: a) Der kubische Ausdehnungskoeffizient des β-AgJ ist von der Temperatur der flüssigen Luft bis zum Umwandelpunkt negativ. b) Vergleicht man den dilatometrisch gemessenen kubischen Ausdehnungskoeffizienten und den röntgenographisch bestimmten mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Gitters, so erscheint im α-AgJ ein geringerer Anteil an Schottky-Fehlordnung möglich. – 3.) Leitfähigkeit: a) Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im β-AgJ lässt sich deuten, wenn man annimmt, daß die Fehlordnungsenergie mit steigendem Fehlordinationsgrad abnimmt. Der Druckkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ist im β-AgJ positiv. b) Die elektrische Leitfähigkeit im α-AgJ ist praktisch unabhängig vom Druck. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen stehen im Einklang mit den theoretischen Ansätzen von N. F. Mott und R. W. Gurney und von W. Jost und G. Nehlep.

Eine modellmäßige Betrachtung des Gitters der verschiedenen Silberjodid-Modifikationen führt zu einer anschaulichen Deutung der Versuchsergebnisse.

Aussprache:

E. Cremer, Innsbruck: Ist nicht ein Teil der Druckabhängigkeit auch auf eine Änderung der Fehlstellen durch Adsorption des zur Erzeugung des Druckes verwendeten Gases zurückzuführen? Vortr.: Zur Druckerzeugung wurde reiner Stickstoff verwendet. Adsorbiertes Stickstoff dürfte die thermische Fehlordnung und die Leitfähigkeit nicht beeinflussen. Außerdem sollte ein solcher Effekt in der α-Modifikation sichtbar werden.

A. MEUWSEN und H. TISCHER, Erlangen: Über Hydrazin-iso-disulfonate, Hydrazin-tri- und tetrasulfonat (vorgetr. von A. Meuwen).

Bei der Einwirkung von Sulfoperamidsäure H₂N-O-SO₃H²⁴) und Alkali auf Imidodisulfonat HN(SO₃K)₂, gewinnt man asymmetrisches Hydrazin-iso-disulfonat H₂N-N(SO₃K)₂. Von dem schon lange bekannten²⁵) symmetrischen KO₃S-NH-NH-SO₃K, H₂O unterscheidet es sich vor allem durch ein mit Hg₂²⁺ entstehendes barfloses, schwerlösliches H₂N-N(SO₃K)SO₃Hg, während symmetrisches Disulfonat sofort eine gelbe Fällung erzeugt. Erhitzt man NH₄-Hydrazin-iso-disulfonat auf 130–140 °C, so lagert es sich in das symmetrische Hydrazindisulfonat um.

Dieselbe Reaktion verringert die Ausbeute an Hydrazin-trisulfonat, wenn man H₂N-N(SO₃NH₂)₂ mit C₆H₅N, SO₃ bei 130 °C weiter sulfonierte. Trotzdem gelang es mit guter Ausbeute NH₄- und K-Hydrazin-trisulfonat zu erzeugen.

Für das Trisulfonat ist seine hohe Hydrolysenempfindlichkeit kennzeichnend. Die alkalische Verseifung verläuft wahrscheinlich über das sehr unbeständige Azidisulfonat²⁶) KO₃S-N=N-SO₃K, wo bei auch Hydrazin-tetrasulfonat erzeugt wird. (KO₃S)₂N-N(SO₃K)₂ H₂O eine schon lange gesuchte schwerlösliche Verbindung läßt sich sogar aus verdünnter Lauge unzersetzt umkristallisieren.

Aussprache:

U. Wannagat, Aachen: Die von Sommer eingeführte Bezeichnung Sulfoperamidsäure für die z. B. aus NH₂OH + SO₃ leicht darstellbare Verbindung der Zusammensetzung H₃NSO₄ ist irreführend, da es sich dabei nach eigenen, noch nicht publizierten Untersuchungen nicht um das Amid einer Peroxyschwefelsäure, sondern um das SO₃-Addukt an die Aminoxyd-Form des Hydroxylamins, H₃N-O-SO₃, handelt.

EUGEN MÜLLER und K. LEY, Tübingen: Über eine neue, in stabile Sauerstoff-Radikale zerfallende Verbindung (vorgetr. von K. Ley).

Nach dem Studium des 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) wählten Vortr. zur Herstellung eines neuen Sauerstoff-Radikals und weiteren Klärung des Mesomerie-Problems dieser Radikale als Ausgangsverbindung das 4-Tert.-butoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenol. Das Phenol ist auf verschiedenen Wegen zugänglich. Bei der Dehydrierung dieses Phenols erhält man sofort eine tief violette, Sauerstoff-empfindliche Lösung. Daraus läßt sich beim Arbeiten unter Reinstickstoff eine schön kristallisierte, farblose, diamagnetische Verbindung isolieren. Bei Zugabe von unpolaren Lösungsmitteln erhält man sofort wieder eine tief-rote Lösung. Die magnetische Untersuchung ergibt, daß die Substanz im gelösten Zustand paramagnetisch, in festem Zustand dagegen diamagnetisch ist und praktisch vollständig in freie Radikale dissociert.

Zur Konstitution der festen, farblosen Verbindung und des „Lösungsradikal“ wurden außer der magnetischen Untersuchungsmethode noch infrarotspektroskopische Messungen durchgeführt. Infolge dieser Befunde läßt sich die Formulierung als aromatisches

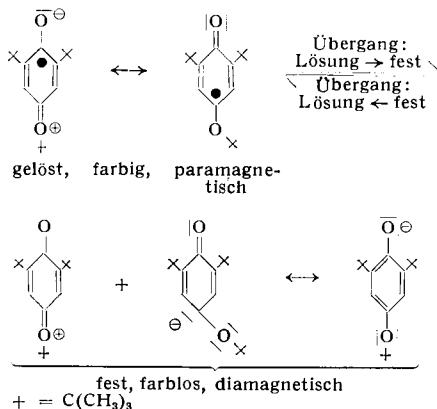
²⁴⁾ W. Traube u. A. Vockerodt, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 938 [1914].

²⁵⁾ R. Stollz u. K. Hofmann, ebenda 37, 4523 [1904].

²⁶⁾ E. Konrad u. L. Peltens, ebenda 59, 137 [1926].

Peroxid für die farblose, diamagnetische Verbindung ausschließen. Auf Grund sterischer Überlegungen sind die beiden noch möglichen Anordnungen der dimeren Verbindung – Chinoläther bzw. Diphenochinon-Derivat – sehr unwahrscheinlich. Des Weiteren ist es nicht einzusehen, daß das 4-Tert.-butoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1) mindestens völlig dimer sein sollte, denn im Gegensatz zum entspr. 4-Methoxy-Aroxyl, das im Lösungsmittel-freien Zustand farbig ist und noch zu 27 % als Radikal vorliegt, befindet sich im vorliegenden Fall an Stelle der Methyl-Gruppe die viel größere, raumerfüllendere tertiäre Butyl-Gruppe am 4-ständigen Sauerstoffatom der Moleköl. Man müßte daher erwarten, daß auch das 4-Tert.-butoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1) im Lösungsmittel-freien Zustand noch zu einem merklichen Anteil als Radikal vorliegt. Dies kann jedoch auf Grund der magnetischen Meßergebnisse mit Sicherheit verneint werden.

Zur Deutung dieser Verhältnisse wird eine Elektronen-disproportionierung vorgeschlagen der Art, daß aus zwei Radikalen unter Elektronenübergang ('a single electron transfer') eine „salzartige“ Verbindung entsteht mit einem Oxonium-Kation und einem Oxylat-Anion als polarem Partner:



Diesen vollständigen Elektronenübergang bei der Bildung der festen farblosen Verbindung könnte man auch als 'completed charge transfer' bezeichnen.

Unabhängig von jeder theoretischen Deutung haben Vortr. im 4-Tert.-butoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1) eine Substanz gefunden, die in festem Zustand farblos und diamagnetisch ist und beim Lösen in unpolaren Solventien freiwillig und vollständig in freie paramagnetische Radikale zerfällt. Diese Erscheinung ähnelt dem Gombergschen Hexaphenyläthan \rightleftharpoons 2-Trityl-Versuch, ist aber doch infolge der Eigenart der beteiligten Molekülen davon charakteristisch verschieden. Soweit bekannt, ist dies ein in der organischen Chemie bisher unbekannter Befund.

Aussprache:

R. Huisgen, München: Das farblose Dimere ist sonst unter die Elektronenübergangskomplexe einzuordnen und zwar als Extremfall, da der Diamagnetismus nur mit 100 proz. Übergang des Elektrons vereinbar ist. Für die Farblosigkeit braucht man dann nicht länger nach einer Erklärung zu suchen, da die Farbe der „electron-transfer“-Komplexe auf das Resonanzphänomen und Elektronen hüben und drüben zurückgeht. *Vortr.:* Diese Auffassung steht durchaus mit unseren Ansichten über den Bindungszustand des farblosen Dimeren in Einklang.

O. NEUNHOEFFER und H. WOGGON, Berlin: Die Addition von Alkalimetall an Pyren (vorgetr. von O. Neunhoeffer).

Die Addition von Alkalimetall an Pyren erschien von Interesse, da sich durch Addition an die beiden mittelständigen Kohlenstoffatome ein Brückenring-stabilisiertes cyclisches Polyen ausbilden könnte. Bis jetzt war vom Pyren nur ein Lithium-Additionsprodukt bekannt, das bei der Hydrolyse Pyren zurückbildet. Die Natrium-Addition an Pyren verläuft in Äther auffällig rasch, in flüssigem Ammoniak praktisch momentan. Bei der Umsetzung der Lösung in flüssigem Ammoniak mit NH_4Br werden jedoch nur 12 % Dihydropyren neben Pyren gebildet. Wenn das Natrium-Angebot gesteigert wird, kann bei vierfachem Natrium-Überschuß maximal 30 % Dihydropyren erhalten werden. Versetzt man die Lösung des Pyren-natriums in flüssigem Ammoniak mit Äther, destilliert das NH_3 ab und setzt mit Alkohol um, so wird eine blaugrüne ätherische Lösung, vermutlich des gesuchten Dihydropyrens erhalten, das jedoch beim Konzentrieren der Lösung polymerisiert. Unter etwas veränderten Versuchsbedingungen läßt sich aus der blaugrünen Lösung ein Umsetzungprodukt mit zwei Molekülen Nitroso-dimethylanilin erhalten. Vermutlich ist das Brückenring-stabilisierte cyclische Polyen unter diesen Bedingungen leicht tautomerisierbar.

Die Umsetzung der Natrium-Additionsverbindungen mit CO_2 ergab Pyren-1-monocarbonsäure, deren Konstitution durch eindeutige Synthese bewiesen wurde, und zwei Pyren-dicarbonsäuren, jedoch keine Dihydropyren-dicarbonsäuren, die sich durch Dehydrierbarkeit oder durch ihr UV-Spektrum hätten nachweisen lassen. Die ätherische Lösung der Pyrennatrium-Verbindung enthält auf eine Moleköl Pyren eine Moleköl Alkalimetall.

M. PAIлер, L. BELOHLAV und E. SIMONITSCH, Wien: Pflanzliche Naturstoffe mit einer Nitro-Gruppe. Die Konstitution der Aristolochiasäure (vorgetr. von M. Pailer).

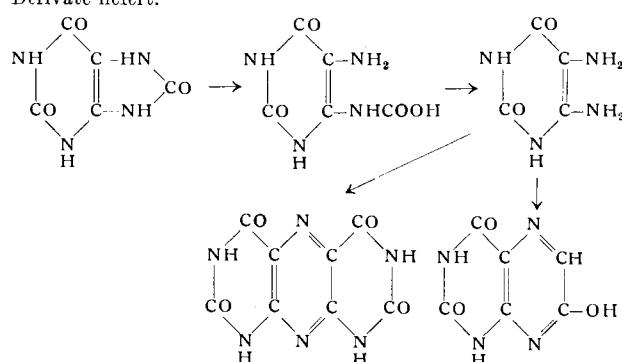
Es wurde über die Konstitutionsermittlung der Aristolochiasäure, einer bitteren, gelben Substanz der Formel $C_{17}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$ berichtet, welche aus der auch in Österreich vorkommenden Aristolochia clematitis L. isoliert wurde. Die Substanz findet sich in vielen Aristolochia-Arten und war vielfach schon Gegenstand von Untersuchungen. Nunmehr konnte festgestellt werden, daß Aristolochiasäure eine 3,4-Methylenedioxy-8-methoxy-10-nitro-phenanthren-carbonsäure-1 ist. Neben dieser Substanz wurde noch eine zweite mit ganz ähnlichem Aufbau isoliert. Die Substanzen sind vor allem wegen ihrer Nitro-Gruppe interessant, weil bisher in der Natur nur ganz wenige Nitro-Verbindungen gefunden wurden.

W. PFLEIDERER, Stuttgart: Über den Abbau der Harnsäure.

Anknüpfend an Versuche von F. G. Hopkins (1941/42) wurde Harnsäure mit Wasser im Bombenrohr auf 190 bzw. 220 °C erhitzt, wobei man neben unumgesetzter Harnsäure ein schwach blau bzw. gelbgrün fluoreszierendes Reaktionsfiltrat erhält. Auf Grund papierchromatographischer Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei den fluoreszierenden Substanzen hauptsächlich um Pteridin-Derivate handelt.

Aus der blau fluoreszierenden Lösung gelang die Isolierung von 2,4 mg 2,4,7-Trioxo-pteridin, das durch UV-Absorptionsspektrum und Vergleich der R_F -Werte in verschiedenen Lösungsmittelgemischen identifiziert wurde. In der gelbgrün fluoreszierenden Reaktionslösung konnten papierchromatographisch mindestens zehn fluoreszierende Substanzen festgestellt werden. Zwei davon, das 2,4,5,7-Tetraoxo-pyrimido-[5,4-g]-pteridin und das 2,4,6-Trioxo-pteridin wurden daraus rein isoliert, während das 2,4,6,8-Tetraoxo-pyrimido-[4,5-g]-pteridin nur im Gemisch mit seinem Isomeren abgetrennt werden konnte. Das 2,4,7-Trioxo- und das 2,4,7-Trioxo-6-methyl-pteridin wurden durch Vergleich der R_F -Werte und UV-Absorptionsspektren mit den authentischen Verbindungen identifiziert. Es gelang nicht, das von Hopkins vermutete Xanthopterin bzw. 7-Methyl-xanthopterin nachzuweisen. Erweitert wurden die Versuche durch Anwendung der Papierelektrophorese.

Die Entstehung der Pteridin-Derivate aus Harnsäure unter diesen energischen Reaktionsbedingungen kann so gedeutet werden, daß als erster Reaktionsschritt eine hydrolytische Spaltung des Imidazolon-Ringes der Harnsäure eintritt und nach Decarboxylierung als Schlüsselsubstanz das 4,5-Diamino-uracil resultiert, das durch Selbstkondensation die Pyrimido-pteridine und durch Reaktion mit seinen weiteren Hydrolyseprodukten die Pteridin-Derivate liefert.



W. RIED, Frankfurt/M.: Reaktionen mit Nitro-acetonitril.

Im Nitro-acetonitril wirkt sowohl die Nitro- als auch die Nitril-Gruppe stark positivierend auf den benachbarten Methylen-Kohlenstoff. Durch Leitfähigkeitsmessungen der wäßrigen Lösung und durch konduktometrische Titration wurde übereinstimmend ein p_{Ks} -Wert 4,86 ermittelt, der dem der Essigsäure ($p_{\text{Ks}} = 4,7$) sehr nahe kommt. Es wurden eine Reihe von Umsetzungen mit Nitro-acetonitril ausgeführt, die z. Tl. einem ähnlichen, z. Tl. aber auch einen überraschend unterschiedlichen Reaktionsablauf gegenüber analogen Versuchen mit Nitro-essigester ($p_{\text{Ks}} = 5,85$) aufweisen.

Mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden sind in essigsaurer Lösung Kondensierungen zu β -substituierten α -Nitroacrylsäure-nitrilen möglich. In Gegenwart basischer Katalysatoren (Methyl-, Diäthyl-amin) verlaufen diese Kondensierungen rascher und z.Tl. mit besseren Ausbeuten. Während Nitro-acetonitril in essigsaurer Lösung mit Ketonen nicht reagiert, gelingt die Umsetzung mit basischen Katalysatoren. Mit gesättigten (Acetophenon) oder cyclischen Ketonen (Cyclohexanon) entstehen die Dialkyl-ammoniumsalze von Kondensationsprodukten des jeweiligen Ketons mit 2 Äquivalenten Nitro-acetonitril, während ungesättigte Ketone (Benzal-aceton) mit 1 Mol Nitro-acetonitril unter Wasserabspaltung mit der Carbonyl-Gruppe reagieren. Die Umsetzungsprodukte von Aldehyden mit 2 Mol Piperidin, sog. Aminale, reagieren mit Nitro-acetonitril unter Salzbildung. Von Nitro-acetonitril lassen sich Mannich-Basen mit Piperidin und Morpholin herstellen; mit Dimethyl- und Diäthyl-amin konnten keine Mannich-Basen erhalten werden; mit einem Überschuß der Basen entstehen die jeweiligen Amin-salze der Ac-nitro-Verbindungen. Die Bemühungen, mit Piperidino- und Morphilino-Mannich-Basen C-Alkylierungen von C-H-aciden Verbindungen durchzuführen, blieben erfolglos. Jedoch gelingt es umgekehrt leicht, mit tert. Aminen und quartären Ammoniumsalzen die Alkylierung des Nitro-acetonitril durchzuführen. Auch die Anlagerung von Nitro-acetonitril an polare Mehrfachbindungen gelingt in beschränktem Umfang, z.B. an Schiffsche Basen. Diese Addukte sind identisch mit den Anlagerungsverbindungen primärer aromatischer Amine an β -substituierte α -Nitro-acrylsäure-nitrile. An ungesättigte Ketone, an Phenyl-nitro-äthylen und an Azobenzol findet keine Anlagerung statt.

E. SCHAUENSTEIN u. K. SCHWARZL, Graz: Beeinflussung der Mesomerie in der Peptid-Gruppe (vorgetr. von E. Schauenstein).

Durch Donatorbindung, Substitution und Lösungsmittelleffekt gelingt es, die Mesomerie der Peptid-Gruppe nuclear zu beeinflussen: Je nach Reaktionsbedingungen kann das „Gewicht der Mesomerie“ sowohl in Richtung der Carbonyl-, als auch in Richtung der Azomethin-Struktur verschoben werden, was durch das UV-Spektrum festgestellt wird.

Als Grenzfall wird die Ionisation der Peptid-Gruppe betrachtet, die jedoch erst durch ganz besondere sterische Voraussetzungen ermöglicht wird, z. B. durch Einbau in ringförmige Verbindungen oder in hochmolekulare H-Brückensysteme. Im Peptid-Anion überwiegt dann die Enolat-Form am stärksten, die bemerkenswert labil gegenüber Alkali ist.

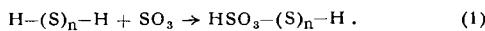
Diese Effekte sind nur möglich auf Grund der freien Beweglichkeit der π -Elektronen innerhalb der Peptid-Gruppe. Diese Eigenschaft dürfte bei mehreren, über H-Brücken miteinander in Resonanz stehenden Peptid-Gruppen die wesentliche Funktion bei Energieübertragung übernehmen.

HERMANN SCHMID und **E. HALLABA**, Wien und Alexandrien: Kinetik und Mechanismus der Diazotierung der Chloraniline in salzsaurer Lösung (vorgetr. von H. Schmid).

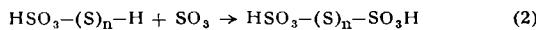
Es werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Chlor-Ion-Katalyse der Diazotierung von o-, m-, p-Chloranilin bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt. Die zeitbestimmende Reaktion dieser Diazotierung ist die Nitrosierung der nicht ionisierten Chloramine mittels Nitrosylechlorid. Die Aktivierungsenthalpie, die freie Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie werden für die Nitrosierung der Chloraniline durch Nitrosylechlorid ermittelt. Induktomerie und Elektromerie dieser Nitrosierungsreaktionen werden diskutiert.

MAX SCHMIDT, München: Zur Kenntnis einer neuen Klasse von Schwefelsäuren.

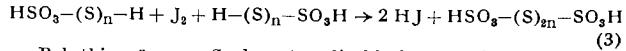
Durch Umsetzen von Thiosulfaten mit Chlorwasserstoff unter Äther konnte die wasserfreie Thioschwefelsäure als ätherlösliches Ätherat dargestellt werden. Diese Verbindung zerfällt beim Erwärmen primär quantitativ in H_2S und SO_3 . In Umkehr dieses Zerfalls gelang die Synthese der $H_2S_xO_3$ aus H_2S und SO_3 . Die Reaktion wurde auf die höheren Schwefelwasserstoffe ausgedehnt und so eine neue Klasse von Säuren des Schwefels vom allgemeinen Typus $H_2S_xO_3$ aufgefunden, für die der Name Sulfanomonosulfosäuren vorgeschlagen wird, da ihnen nach der Darstellungsweise die Konstitution $HSO_3-(S)_n-H$ zukommt:



Bis jetzt wurden die Verbindungen $H_2S_2O_3$, $H_2S_3O_3$, $H_2S_4O_3$ und $H_2S_5O_3$ dargestellt und untersucht. Von den Sulfanomonosulfosäuren aus führen zwei Wege zu den Polythionsäuren (= Sulfandisulfosäuren). So reagieren sie mit SO_3 nach



unter Bildung von Polythionsäuren ($H_2S_xO_4$), die so zum erstenmal wasserfrei zugänglich wurden. Ebenso führt die Oxydation der Sulfanomonosulfosäuren in wässriger Lösung, z. B. mit Jod, nach



zu Polythionsäuren. So konnten die bis jetzt noch unbekannten Verbindungen Oktathionsäure und Dekathionsäure gewonnen werden. Die Zusammenhänge zwischen den Stoffklassen H_2S_x , $H_2S_xO_3$ und $H_2S_xO_6$ führen zu dem Schluß, daß es sich bei den Polythionsäuren nicht um die Sulfite bzw. Thiosulfate von S^{+2} bzw. S_2^{++} , sondern im Sinne von (1), (2) und (3) um die Disulfosäuren der Sulfane handelt. Die Reaktionen der Polythionsäuren in wässriger Lösung werden im wesentlichen als Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Stoffklassen $H_2S_xO_3$ und $H_2S_xO_6$ gedeutet.

Aussprache:

P. W. Schenk, Hannover: Förster und Umbach haben ihre Ansichten über den Thiosulfat-Zerfall zurückgezogen. Die Arbeiten des Vortr. stellen eine Bestätigung der Ansicht dar, daß die durch Einwirkung hochkonzentrierter HCl auf Thiosulfat-Lösungen erhaltenen Gil-Beatoschen Lösungen Lösungen der freien Thioschwefelsäure sind. **U. Wannagat**, Aachen: Lassen sich die nicht genannten Penta- und Hepta-sulfandisulfosäure evtl. aus $1 H_2S_3O_3 + 1 H_2S_4O_3 + J_2$ bzw. aus $1 H_2S_4O_3 + 1 H_2S_5O_3 + J_2$ darstellen oder erhält man jeweils nur Gemische von Säuren mit gerader S-Zahl, also $H_2S_6O_3 + H_2S_8O_6$ bzw. $H_2S_8O_6 + H_2S_{10}O_6$? **Vortr.**: Es liegt kein Grund vor zu der Annahme, daß bei der Oxydation zweier verschiedener Sulfanomonosulfosäuren mit Jod keine Polythionsäuren mit ungerader Zahlenketten entstehen. Die anschließende Trennung der drei gebildeten Säuren dürfte allerdings einige Schwierigkeiten bereiten. Wir sind z. Z. damit beschäftigt, die Polythionsäuren mit ungerader Anzahl von Schwefelatomen auf anderer Weise darzustellen, so zum Beispiel durch Umsetzung der Sulfan-monosulfosäuren mit SCl_2 .

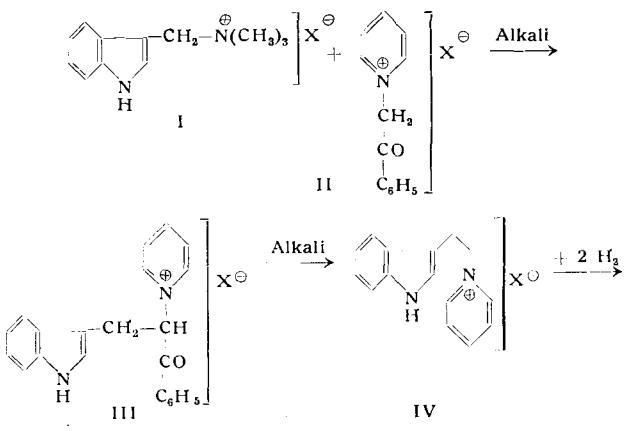
R. STROH, Leverkusen: Über ein neues Verfahren zur Kernalkylierung aromatischer Amine.

Aluminium entwickelt beim Erwärmen mit Anilin Wasserstoff und bildet Aluminiumanilid. Von Anilin, das etwa 2% Aluminium in Form von Aluminiumanilid als Katalysator enthält, wird Äthylen bei $300-330^\circ C$ unter 200 atm aufgenommen und zwar auf 1 Mol Anilin 2 Mole Äthylen. Man erhält in 85% Ausbeute 2,6-Diäthylanilin. Als höher siedendes Nebenprodukt entsteht aus 1 Mol Anilin und 3 Molen Äthylen 2-Athyl-6-sek.-butylanilin. Von o-Toluidin wird unter den gleichen Bedingungen nur 1 Mol Äthylen aufgenommen, es bildet sich 2-Methyl-6-äthylanilin. Aus p-Toluidin entsteht entsprechend das 2,6-Diäthyl-p-toluidin. Sekundäre aromatische Amine und aromatische Diamine lassen sich ebenfalls in Gegenwart von Aluminiumanilid äthylieren. Aus Diphenylamin entsteht praktisch quantitativ 2,2'-Diäthyldiphenylamin. Ebenfalls unter o-Substitution der aromatischen Amine, jedoch langsamer und mit geringerer Ausbeute, reagieren die höheren Olefine wie Propylen, Butylen und Isobutylen.

In einem Fall wird in p-Stellung zur Aminogruppe alkyliert: das vicinale Xylidin (2,6-Dimethylanilin) ergibt in guter Ausbeute 2,6-Dimethyl-4-äthylanilin.

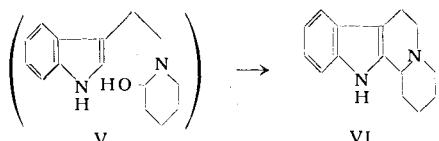
J. THESING, H. RAMLOCH, C. WILLERSINN und **F. FUNK**, Darmstadt: Neue Synthesen in der Indol-Reihe.

1.) Einfache Synthese des 1,2,3,4,6,7,12,12b-Octahydro-indolo-(2,3a)chinolizins (VI): Quartäre Salze des Gramins (I) reagieren bei Zimmertemperatur in alkalischerem Medium mit N-Phenacylpyridinium-Salzen (II) zu Alkylierungsprodukten der Formel III, die mit Alkali Säurespaltung zu IV erleiden. So lassen sich β -Indolyläthyl-pyridiniumsalze (IV) bequem und mit fast quantitativen Ausbeuten aus I und II herstellen. Durch partielle Hydrierung des Pyridiniumrestes nach C. Schöpf²⁷⁾ läßt sich aus IV der

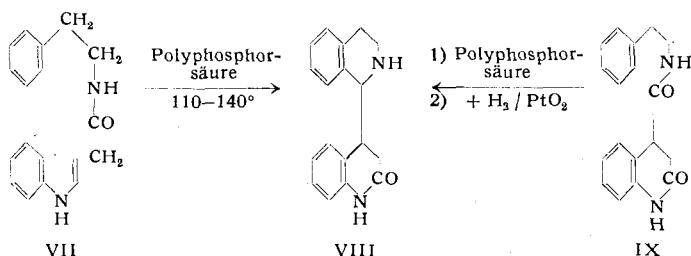


²⁷⁾ C. Schöpf, unveröffentlicht.

nicht in Substanz isolierte Aldehydammoniak V gewinnen, der in schwach saurer Lösung in das Chinolizin VI übergeht.



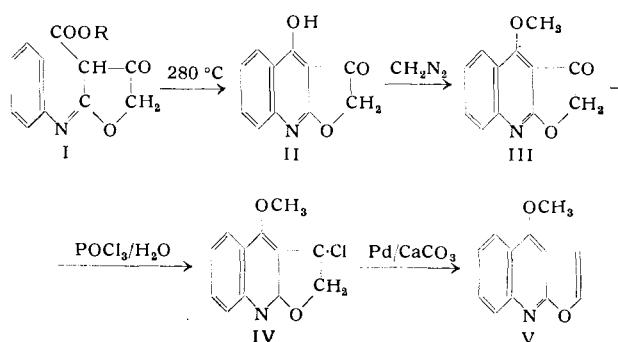
2.) Ringerweiterung bei einem 3-substituierten Indol-Derivat mit Polyphosphorsäure: β -Indolyl-essigsäure-phenyläthylamid (VII) geht bei der Einwirkung von Polyphosphorsäure in das 4-substituierte Dihydro-carbostyrol VIII über, dessen Konstitution



durch Abbau und Synthese aus IX gesichert wurde. Der Mechanismus dieser neuartigen Ringerweiterung, die die erste Analogie zum von Prelog postulierten Übergang von Cinchonamin in Cinchonin²⁸⁾ darstellt, wurde besprochen.

H. TUPPY und F. BÖHM, Wien: *Synthese des Dictamnins*.

Die Furochinolin-Alkaloide, deren einfachster bekannter Vertreter das Dictamnin (V) ist, waren bisher noch nicht synthetisiert worden. Darstellungsversuche, die von 2,4-Dihydroxychinolin ausgingen²⁹⁾, scheiterten an der Schwierigkeit, dem Chinolin-Derivat einen Furan-Ring linear anzugliedern. Nun gelang die Synthese ausgehend von dem bereits seit 1912 bekannten Phenylimido-tetron- α -carbonsäureester (I)³⁰⁾. Diese Verbindung enthält einen Benzol- und einen Furan-Ring sowie Stickstoff in einer für den Aufbau des linearen Furochinolin-Skeletts geeigneten Anordnung. Man schließt den Pyridin-Ring durch kurzes Erhitzen von I in Paraffinöl auf 280°C. Methylierung von II mit Diazomethan gab die Verbindung III, welche sich durch längeres Erwärmen mit



Phosphoroxychlorid, dem etwas Wasser zugesetzt worden war, in Chlordictamnin (IV) überführen ließ; mit reinem POCl_3 gelang diese Umsetzung nicht. Hydrierung des Chlordictamnins mit Pd/CaCO_3 ergab Dictamnin.

H. VOETTER, Amsterdam: *Zeitlich nicht stationäre Vorgänge in Gegenstromprozessen*.

Beim Betrieb von Fraktionierkolonnen wird mehr und mehr von vollautomatischer Regelung Gebrauch gemacht, um die Produkte innerhalb der geforderten Qualitätsgrenzen zu halten. Um bestehende, häufig rein empirisch festgelegte Regelmethoden verbessern zu können, erscheint ein genaueres Verständnis für die grundlegenden Vorgänge unerlässlich. Im Prinzip ist eine Destillationskolonne eine Gegenstromapparatur, wie sie auch für eine Reihe anderer Einheitsprozesse wie etwa Absorption oder Extraktion verwendet wird. Es kann daher erwartet werden, daß

²⁸⁾ Helv. Chim. Acta 33, 150 [1950]; s. a. R. B. Woodward, diese Ztschr. 68, 16 [1956].

²⁹⁾ Y. Asahina u. M. Inubuse, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 61 [1932].

³⁰⁾ E. Benary, ebenda 45, 3682 [1912].

Beziehungen, die an Hand des Beispiele der Destillation entwickelt werden, auch für alle anderen Gegenstromprozesse gültig sind.

Die Untersuchungen wurden zunächst auf die Frage der Fortpflanzung von Konzentrationsstörungen gerichtet. Einfache, diesen Vorgang beschreibende theoretische Beziehungen wurden bereits von anderen Autoren³¹⁾ angegeben, wobei die Mengenbilanz rund um eine theoretische Gleichgewichtsstufe und einfache Gleichgewichtsbeziehungen zwischen beiden Phasen als Ausgangspunkt genommen wurden.

Diese (Differential-)Gleichungen für eine Gleichgewichtsstufe können rein mathematisch in Beziehungen für einen mehrstufigen Gegenstromprozeß umgewandelt werden. Es wurde den Einflüssen verschiedener vereinfachender Annahmen (Rechtlinige Gleichgewichtskurven, Vernachlässigung der Wärmebilanz und 100% Wirkungsgrad der Stufen) nachgegangen. Ergebnisse von Experimenten an Fraktioniersäulen zeigen Übereinstimmung mit den theoretisch abgeleiteten Beziehungen.

Durch mathematische Synthese konnten aus den gewonnenen Ergebnissen für einzelne Fraktioniersäulen Gleichungen für das zeitlich nicht stationäre Verhalten von kontinuierlich arbeitenden Destillationsanlagen einschließlich Kondensator und Verdampfer usw. nach Störungen der Konzentration des Rohproduktes ermittelt werden.

Für den Fall einer symmetrischen Kolonne (gleichviele Böden in der Rektifikations- und Abtriebsäule) ergibt eine sehr rohe Abschätzung für die zum Abklingen einer Störung auf etwa 97 % nötigen Zeit zu

$$\frac{1}{2} N t_k ,$$

wobei N die Anzahl theoretischer Böden der Kolonne und t_k die Summen der Verweilzeiten der Flüssigkeit in Kolonne, Kondensator und Verdampfer darstellt.

A. WACKER, Berlin-Charlottenburg: *Ursachen der Bakterienresistenz; Untersuchungen mit radioaktiv markierten Verbindungen*.

Sulfonamide verdrängen p-Aminobenzoësäure-[carboxyl-¹⁴C] vollständig aus der Bakterienzelle; die so gewachsenen Bakterien sind nicht radioaktiv. Die gleichen Bakterienstämme, aber nun mehr Sulfonamid-resistent, nehmen trotz Anwesenheit von Sulfa-thiazol radioaktive p-Aminobenzoësäure auf und wandeln diese auch in eine Folsäure-Verbindung, das Coenzym F um. Bei den Sulfonamid-resistenten Stämmen ist die Haftfestigkeit des Sulfonamids, wie durch Versuche mit p-Aminobenzolsulfonamid-³⁵S gefunden wurde, vermindert. Das von den normalen und Sulfonamid-resistenten Bakterien aufgenommene p-Aminobenzolsulfonamid (³⁵S) läßt sich aus ihnen unverändert wieder isolieren; 1 mg Bakterien nehmen maximal 0,05 γ p-Aminobenzolsulfonamid-³⁵S auf.

p-Aminosalicylsäure (Carboxyl-¹⁴C) nehmen Bakterien auf und bauen damit statt mit p-Aminobenzoësäure eine Folsäureverbindung auf. Bei den p-Aminosalicylsäure-resistenten Bakterien konnten wir keine vermehrte Aufnahme der p-Aminosalicylsäure feststellen. Vermutlich paßt sich die Zelle an das unnatürliche Stoffwechselprodukt an.

Aminofolsäure blockiert die Umwandlung von Folsäure-[²⁻¹⁴C] in 5-Formyl-5,6,7,8-tetrahydrofolsäure. In den Aminofolsäure-resistenten Zellen kann die Folsäure trotz Anwesenheit der Aminofolsäure wieder formyliert und hydriert werden. Wie bei der Sulfonamid-Resistenz liegt der Grund der Aminofolsäure-Resistenz in den veränderten Bindungsverhältnissen des Wuchs- und Hemmstoffes.

5-Bromuracil verdrängt das Thymin. Bei den Bromuracil-resistenten Bakterien hat sich die Zelle an den unnatürlichen Metaboliten gewöhnt und benutzt ihn an Stelle des Thymins zum Aufbau der Desoxy-ribonucleinsäure. Aus der Desoxy-ribonucleinsäure resistent Bakterien konnte nach Wachstum mit 5-Bromuracil, 5-Bromuracil-desoxy-ribosid isoliert werden.

Es lassen sich grundsätzlich zwei Ursachen für die Resistenz feststellen: 1.) In den resistenten Zellen hat sich die Affinität Rezeptor-Substrat zugunsten des Metaboliten (p-Aminobenzoësäure, Folsäure) und zu ungünstigen des Hemmstoffes (Sulfonamid, Aminofolsäure) verändert. 2.) Die resistenten Bakterienzelle verwertet das unnatürliche Stoffwechselprodukt (p-Aminosalicylsäure, 5-Bromuracil) an Stelle des natürlichen (p-Aminobenzoësäure, Thymin).

Aussprache:

F. Petuely, Graz: 1.) Waren die Stämme der Bakterien, die resistent gemacht wurden, tatsächlich reine Stämme? 2.) War die Resistenz bei weiterer Züchtung wieder zum Verschwinden zu bringen, war es auch echte Mutation, oder eine Variation? Das Problem der resistenten Bakterien ist sehr bedeutend und es würde der Einfluß der erwähnten Substanzen nach den Angaben des Vortr. eine ver-

³¹⁾ Z. B. von W. R. Marshall u. R. L. Pigford: Applications of differential equations to chemical engineering problems; Newark, Del., Univ. Delaware Press 1947.

erbare Eigenschaftsänderung bewirken! Vortr.: Zu 1.): Es waren reine Stämme, wie sich aus Wuchs- und Hemmversuchen ergab. Zu 2.) Auch nach zahlreichen Passagen in hemmstoff-freiem Medium blieb die Resistenz erhalten. — A. v. Wacek, Graz: Daß Bakterien bei zwangswiseiger Zufuhr von Stoffen, die der Chemiker bewußt gegenüber Naturstoffen etwas verändert hat, schließlich resistent gegen diese wurden, erscheint mir noch eher verständlich. Wieso sind die Bakterien aber nicht schon gegen alle Antibiotica resistent, mit denen sie doch im Laufe von Jahrhunderten in Berührung gekommen sein müssen? Vortr.: Die Umweltbedingungen erlauben nicht die gleichzeitige Anwesenheit aller Arten von Mikroorganismen, wie z. B. schon allein der p_{H} -Wert selektiv wirken kann. — W. Gräsmann, Regensburg: Wenn Bakterien, wie Vortr. ausgeführt hat, dadurch resistent werden können, daß sie den Antagonisten genau wie den natürlichen Wuchsstoff einbauen und verwerten können, dann ist zu erwarten, daß der Antagonist u. U. selbst zum Wuchsstoff wird, d. h. das Bakterienwachstum aktiviert, — eine auch medizinisch interessante und etwas unheimliche Konsequenz. Es würde interessieren, ob dahingehende Beobachtungen vorliegen. Vortr.: Neben den bereits mitgeteilten Beobachtungen, daß die PAS-Folsäureverbindung und 5-Bromuracil-desoxyribosid als Wuchsstoffe für Mikroorganismen dienen können, ist bekannt, daß kleinste Konzentrationen von Antibiotika das Wachstum von Mikroorganismen anregen; weiterhin kennt man Streptomycin-bedürftige Stämme und es wurde auch eine Mutante beschrieben, die Sulfanilamid zum Wachstum benötigt.

K. WALLENFELS, Freiburg: Neue Modellsubstanzen für DPN und DPNH.

Bei 1-substituierten Nicotinamid-Derivaten führt die Reduktion mit Dithionit, die Reaktion mit Cyanid, mit Hydroxylamin und mit Aceton zur Addition in p-Stellung. Die Reaktion mit Naborhydrid ergibt α -substituierte Dihydro-Stufen³²⁾. Auch entsprechende Isonicotinamid-Derivate ergeben mit Dithionit und Borhydrid isomere Dihydro-Formen, ebenso wie verschiedene weitere Pyridin-Verbindungen, die durch Variation der Substituenten in 1-, 3- oder 4-Stellung erhalten werden. Der Einfluß von Art und Stellung der Substituenten auf die charakteristische Veränderung der UV-Absorption beim Übergang von den oxydierten zur reduzierten Stufe wird untersucht. Bei der Rückoxydation der Dihydro-Stufe mit geeigneten H-Acceptoren ergeben sich große Unterschiede in der Geschwindigkeit des H-Transfers, die offenbar in weit höherem Maße durch sterische Faktoren als durch unterschiedliche Redoxpotentiale bedingt sind. Durch Transglykosidierung mit DPNase lassen sich DPN-Analoga synthetisieren, de-

³²⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 517 [1955].

ren Aktivität in der enzymatischen und nichtenzymatischen Redox-Reaktion verglichen wird.

L. WETTERNIK, Kapfenberg: Kritik der Prüfverfahren auf interkristalline Korrosion.

Vortr. gab einen Überblick über die Erscheinungsform der interkristallinen Korrosion, die bisher bekannten Erklärungsversuche, die Verhütung der interkristallinen Korrosion, die bekannten Prüfverfahren: a) Kochversuche, b) elektrochemische Prüfung sowie die Klassifizierung der Verfahren und ihre Bedeutung für die Praxis.

TH. WIELAND, B. HEINKE, ELFRIEDE NIEDERHOLD und G. PFEIDERER, Frankfurt/M.: Amino-acyl-phosphorsäure-Verbindungen bei Peptid-Synthesen.

Es wurde gefunden, daß POCl_3 ein ausgezeichnetes Mittel zur Peptid-Verknüpfung darstellt (mit B. Heinke). Bei -15°C bilden Carbobenzoxy-aminoäuren in Tetrahydrofuran in Gegenwart einer tertiären Base gemischte Anhydride $\text{Cbo}-\text{NH}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOPOCl}_2$, die mit der Hydroxamsäure-Probe nachgewiesen werden können. Sie setzen sich mit Estern zweiter Aminosäuren in 70–90 % Ausbeute zu Carbobenzoxy-dipeptidestern um. Hierbei findet weder an der Acyl- noch an der Amino-Komponente Racemisierung statt. Hydroxyl-Gruppen stören bei der Synthese nicht, SH-Gruppen werden hingegen teilweise verändert. Unter ungünstigen Versuchsbedingungen erleidet Carbobenzoxyglycin eine Nebenreaktion, indem es sich mit seinesgleichen zu Cbo-Glycyl-Cbo-glycin verbindet, das in krist. Form isoliert wurde. Diese Diacylimino-Verbindung, die am Peptidstickstoff noch den Carbobenzoxy-Rest trägt, zeigt die für solche Körper typische Labilität und gibt z. B. mit NH_3 Carbobenzoxy-glycinamid + Carbobenzoxy-glycin. Mit HBr in Eisessig läßt sich nur der endständige Carbobenzoxy-Rest abspalten; man erhält krist. Glycyl-Carbobenzoxy-glycin, das durch Alkalisch-Carbonyl-bisglycin verwandelt wird.

Nach der beschriebenen Methode sind 12 Dipeptide und 3 Tripeptide synthetisiert worden. Im weiteren Teil des Vortrags wurde die Synthese des Valin-adenylysäureanhydrids, einer biochemisch wichtigen Verbindung, besprochen, über die vor kurzem eine Mitteilung in dieser Zeitschrift (68, 305 [1956]) erschienen ist.

[VB 777]

Rundschau

Die Isolierung von K, Rb, Sr, Ba und Selteneu Erden aus Steinmeteoriten untersuchte E. Schumacher mit dem Ziel, aus dem Vergleich der relativen Häufigkeit der Zerfallsprodukte von radioaktiven Isotopen dieser Elemente mit terrestrischem Material Aussagen über einen evtl. gleichen Ursprung beider Gesteine machen zu können. Zur massenspektrometrischen Bestimmung von ^{40}K ist eine Anreicherung von 1:10⁷ gegenüber ^{40}Ca erforderlich. Die Meteoritensubstanz wird mit HF-HClO₄ aufgeschlossen und der Kationenaustauschchromatographie an Dowex 50 unterworfen. Als Eluierungsmittel dient 2,5-n HCl. Glasgefäße werden vermieden und durch Isotopenverdünnung sichergestellt, daß die Verunreinigungen der verwendeten Reagentien innerhalb der Meßfehlerbreite des Massenspektrometers liegen. (Helv. chim. Acta 39, 541 [1956]). —Kö. (Rd 181)

Die Trennung des Zinks und Cadmiums von anderen Elementen und voneinander erreichen S. Kallmann, C. G. Steele und N. Y. Chu mit Hilfe stark basischer Anionenaustauscher, z. B. Dowex 1. Der Austauscher wird mit 0,12 n Salzsäure, die 100 g Na/l (Reag. I) enthält, vorbehandelt. Die salz- oder schwefelsaure Probelösung wird zur Trockne gebracht, mit einer möglichst kleinen Menge von Reag. I aufgenommen und durch die Austauscherkolonne gegeben. Dabei werden Zn und Cd als anionische Chloro-Komplexe adsorbiert, außerdem noch Bi und Pb und z. T. As, Sb, Sn. Andere Elemente, wie Fe(III), Mn, Be, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, Seltene Erden und Erdalkalimetalle gehen beim Nachwaschen mit Reag. I quantitativ in das Eluat. Jetzt wird 2 n NaOH-Lösung, die 20 g NaCl/l enthält, durch die Kolonne gegeben, wodurch Zn quantitativ eluiert wird, während Cd auf dem Austauscher verbleibt. Ebenso wie Zn wird Pb quantitativ eluiert, Bi nur teilweise. Das in der Säule verbliebene Cd wird schließlich mit 1 n Salpetersäure heruntergelöst. Das Verfahren ist, wie Beleganalysen zeigen, sowohl bei Anwesenheit etwa gleicher Mengen an Cd und Zn anwendbar als auch dann, wenn etwa 1 mg Zn oder Cd neben bis zu 3 g Cd oder Zn vorliegen. (Analytic. Chem. 28, 230–233 [1956]). —Bd. (Rd 178)

Ein Reagens zur Bestimmung von Phosphat oder Arsenat beschreiben F. L. Hahn und R. Luckhaus. Es handelt sich im Prinzip um das früher von Zindzadze angegebene Reagens zur kolorimetrischen P-Bestimmung, doch ist es in der hier beschriebenen Form leicht herzustellen, gut zu handhaben und wenigstens drei Wochen haltbar. 6,85 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 400 mg Hydraszinsulfat werden in 100 ml Wasser gelöst. Man gibt 100 ml konz. Schwefelsäure zu und kühlte die entstehende tief dunkelblaue Lösung ab. Nach Zugeben von 500 ml Wasser wird erneut abgekühl und schließlich zum Liter aufgefüllt. Die Lösung ist jetzt hellbraun. Zur P-Bestimmung werden 4 Vol. Teile der Probelösung, die 0,15–7,5 $\mu\text{g P}_2\text{O}_5$ je ml enthalten soll, mit 1 Vol. Teil Reagens versetzt. Diese Mischung ist bei Zimmertemperatur farblos oder schwach bräunlich. Durch $1/2$ stündiges Erhitzen im siedenden Wasserbad entwickelt man die blaue Farbe. Verschiedene Zubereitungen des Reagens sollen bei gleichen P-Mengen die gleichen Extinktionen ergeben. (Z. analyt. Chem. 149, 172–177 [1956]). —Bd. (Rd 177)

Die kontinuierliche Bestimmung von Sauerstoff-Spuren in Äthylen, Butadien oder Stickstoff ist nach F. W. Karasek und Mitarb. photometrisch möglich. Als Reagens verwenden sie eine Lösung von 0,125 g des Na-Salzes der Anthracchinon-2-sulfosäure und 1,25 g NaOH in 2 l Wasser. Durch Zn-Amalgam wird diese Lösung reduziert, wobei sie sich intensiv rot färbt. Durch Sauerstoff-Einwirkung auf die reduzierte Substanz entsteht wieder die farblose Ausgangsverbindung. Die Reagenslösung wird in der Analysenapparatur im Kreislauf umgepumpt, wobei sie einmal durch ein mit Zn-Amalgam gefülltes Reduktionsrohr, zum anderen

