

eine auch objektiv faßbare Schwellung der Nasenschleimhäute mit typisch „verschnupfter“ Sprache und geringfügigem Druck in den Ohren zu erzeugen. Nur wenig größere Mengen bewirken unerträgliche Drucksymptome im Kopf, die als sogenanntes „Ballongefühl“ im medizinischen Schrifttum bekannt sind, hochrote Verfärbung des Kopfes und Pulsbeschleunigungen von 72/min auf 112 bis 120/min. In diesem Zustand soll der Experimentator unbedingt das Laboratorium verlassen und sich an die frische Luft begeben, wenn er einen Ohnmachtsanfall<sup>4)</sup> vermeiden will. Dann klingt dieses Stadium im Verlauf der nächsten Stunden ohne Komplikationen ab.

Die Konzentrationen, die von den einzelnen Personen vertragen werden, sind unterschiedlich. Es tritt jedoch, ähnlich wie beim Diazomethan, eine zunehmende Überempfindlichkeit gegen  $\text{HN}_3$  ein, so daß nunmehr Spuren der Verbindung die Symptome auslösen können. Alle Reaktionen mit Azomid müssen somit unter sehr sorgfältigen Sicherheitsbedingungen in einem gut funktionierenden Abzug ausgeführt werden.

Die Behandlung der Vergiftung besteht nach unseren Erfahrungen in erster Linie darin, frische Luft aufzusuchen. Da im Tierexperiment der Tod durch Lähmung der Vasomotoren eintritt<sup>5,6)</sup>, ist bei schweren Vergiftungsbildern ein Nutzen zentraler und peripherer Kreislaufanaleptika zu erwarten. Das von J. v. Braun<sup>1)</sup> inaugurierte Trinken einiger ml 95 %igen Alkohols erscheint wegen der Wirkung auf den Kreislauf kontraindiziert. Außerdem setzt Alkohol bekanntlich die Verträglichkeit für viele Gifte herab.

Eingegangen am 23. Mai 1956 [Z 341]

### Zur Molekelform der Alkalicyanide

Von Dr. W. BRÜGEL, Dr. G. DAUMILLER  
und Dr. O. ROMMEL, Ludwigshafen

Aus dem Hauptlaboratorium der BASF, Ludwigshafen

Die IR-Spektren der Alkalicyanide, gewonnen an den festen, aus Wasser kristallisierten Salzen, weisen bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  ( $4,75\mu$ ) eine starke Absorptionsbande auf, die der Valenzschwingung der Cyan-Gruppe zuzuordnen ist<sup>1)</sup>. Wir haben beobachtet, daß diese Bande bei Salzen, die einem Sinter- oder Schmelzprozeß unterworfen wurden, je nach Höhe und Einwirkungsdauer der Temperatur mehr und mehr zurücktritt und daß dafür eine neue starke Bande bei etwa  $2250\text{ cm}^{-1}$  ( $4,45\mu$ ) auftaucht (Bild 1). Durch

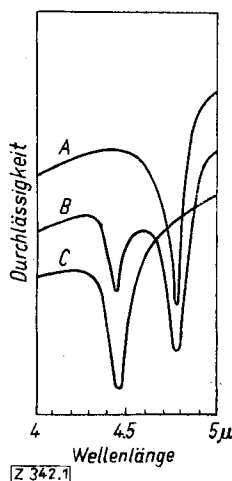


Bild 1

IR-Spektrum von NaCN im Bereich von 4 bis  $5\mu$ . A: aus Wasser kristallisiertes Salz. B: durch Sintern teilweise umgewandeltes Salz. C: aus der Schmelze kristallisiertes, völlig umgewandeltes Salz. Perkin-Elmer Spektrophotometer Mod. 21, NaCl-Prisma, Paraffinöl-Mull.

geeignete Führung des Temperaturprozesses kann die ursprüngliche Bande praktisch völlig zum Verschwinden gebracht werden, so daß jetzt ein Alkalicyanid mit kennzeichnender Absorption bei etwa  $2250\text{ cm}^{-1}$  vorliegt. Es werden also an den einfachen Cyaniden Effekte beobachtet, wie sie im Bereich der organischen Derivate der Blausäure als Nitril-Isonitril-Tautomerie schon lange bekannt sind.

<sup>4)</sup> Z. Köcher, Klin. Wschr. 9, 2160 [1930].

<sup>5)</sup> F. Hildebrandt u. K. F. Schmidt, Arch. exper. Pathol. u. Pharmacol. 187, 155 [1937].

<sup>6)</sup> Praydin N. S. u. Shakhnovskaya, J. pharmakol. Toxikol. USSR No. 5, 50 [1945].

<sup>1)</sup> F. A. Miller u. C. H. Wilkins, Analytic Chem. 24, 1253 [1952].

Offenbar ist auch im vorliegenden Fall die Tautomeriedeutung heranzuziehen<sup>2)</sup>.

Die durch Erhitzen von (aus Wasser) kristallisierten Salzen gewonnene neue Molekelform der Alkalicyanide, die unseres Wissens bislang nicht bekannt war, ist in bestimmten organischen Lösungsmitteln wie Methylglykol und Äthylenglykol stabil. Lösungsmittelinflüsse machen sich im Spektrum durch eine Verschiebung der neu beobachteten Bande um maximal etwa  $50\text{ cm}^{-1}$  nach kleineren Wellenzahlen bemerkbar. Aus Äthylenglykol ist die neue Molekelform umkristallisierbar. Im Gegensatz dazu wird beim Umkristallisieren aus Wasser immer und offenbar allein die bisher übliche, nach unseren Befunden nunmehr als Isocyanid-Form anzusprechende Molekelform erhalten. Die in der geschilderten Weise erhaltenen Alkalicyanide unterscheiden sich von den entsprechenden Isocyaniden röntgenographisch nicht, wohl aber in den Lösungswärmen und – soweit bis jetzt untersucht – in chemischen Reaktionen.

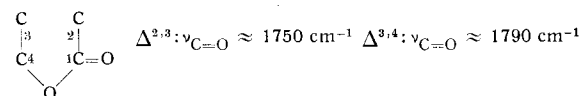
Eingegangen am 29. Mai 1956 [Z 342]

### Zur Carbonyl-Frequenz substituierter ungesättigter 5-Ringlactone

Von Dr. W. BRÜGEL, Dr. K. DURY, Dr. G. STENGEL  
und Dr. H. SUTER, Ludwigshafen

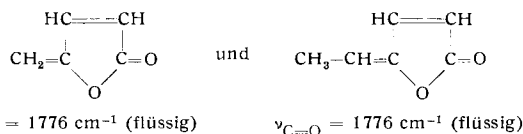
Aus dem Hauptlaboratorium der BASF, Ludwigshafen

In der Literatur<sup>1)</sup> werden, je nach Lage der Doppelbindung im 5-Ringlacton, die folgenden Werte für die Carbonyl-Valenzschwingung angegeben:



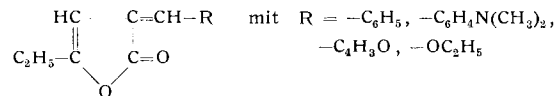
Das gilt auch für substituierte Lactone, sofern die Substituenten, wie insbesondere Alkyle, keinen Einfluß auf die Carbonyl-Frequenz ausüben. Bei der Untersuchung von Methylen-Derivaten ungesättigter 5-Ringlactone konnte jedoch beobachtet werden, daß die semicyclische Doppelbindung je nach ihrer Lage am Ring die obigen Werte geradezu umkehren kann.

Eine semicyclische Doppelbindung am 4-Kohlenstoffatom des Ringes liefert trotz der  $\Delta^{2,3}$  die Carbonyl-Frequenz im Bereich  $1775\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ . Diese von Grove und Willis<sup>2)</sup> bereits am 3-Methylenphthalid und Phthalidylidenessigsäure gefundene Verschiebung konnte neuerdings am Beispiel Protoanemonin<sup>3)</sup> und Homoprotoanemonin:



bestätigt werden.

Die entsprechenden Gegenbeispiele mit einer semicyclischen Doppelbindung am 2-Kohlenstoffatom eines  $\Delta^{3,4}$ -ungesättigten 5-Ringlactons, nämlich 2-Benzyliden-, 2-(p-Dimethylaminobenzyliden)-, 2-Furfuryliden- und 2-Äthoxymethylenhexen-3-olid-1,4:



wurden kürzlich hergestellt und spektroskopiert. Mit ihrer Carbonyl-Frequenz von  $1750 \pm 3\text{ cm}^{-1}$  (flüssig bzw. fest) zeigt sich auch hier wieder der steuernde Einfluß der semicyclischen Doppelbindung, der demnach für das Schwingungsspektrum des ungesättigten 5-Ringlactons von allgemeiner Gültigkeit sein dürfte.

Eingegangen am 29. Mai 1956 [Z 343]

<sup>2)</sup> W. Gordy u. D. Williams (J. chem. Physics 3, 664 [1935]) beobachteten in – von uns bislang nicht untersuchten – wässrigen Lösungen von Alkalicyaniden neben der Hauptbande bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  eine schwache Nebenbande bei etwa  $2250\text{ cm}^{-1}$  und ordneten sie versuchsweise dem freien Cyan-Ion zu. Diese Deutung dürfte heute nicht mehr haltbar sein, nachdem durch unsere Versuche diese Bande auch im festen Zustand, und zwar bei geeigneter Vorbehandlung sogar als charakteristisches Kennzeichen erwiesen ist.

<sup>1)</sup> L. J. Bellamy: Ultrarotspektrum u. chemische Konstitution, Darmstadt 1955, S. 150.

<sup>2)</sup> Grove u. Willis, J. chem. Soc. [London] 1951, 877.

<sup>3)</sup> Hergestellt nach Grundmann u. Kober, J. Amer. chem. Soc. 77, 2332 [1955].