

# Südwestdeutsches Chemiedozenten-Treffen

18. – 20. Oktober 1956 in Karlsruhe

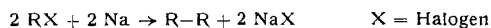
Aus den Vorträgen:

18. Oktober 1956

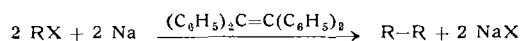
ST. GOLDSCHMIDT, München: Über kurzlebige Radikale als Zwischenprodukte\*).

EUGEN MÜLLER, Tübingen: Über eine Variante der Wurtzischen Synthese.

Die von A. Wurtz 1855 erstmalig in Liebigs Ann. Chem. beschriebene Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe:



hat wegen der wechselnden und oft geringen Ausbeuten, verbunden mit mancherlei Nebenprodukten, zu keiner besonderen Anwendung in der präparativen organischen Chemie geführt. Vortr. konnte feststellen, daß die Alkalimetall-Additionsverbindungen an aromatisch substituierte Äthylene und Diene, vor allem an Tetraphenyl-äthylen, sich sehr rasch und glatt mit Benzyl- und Allyl-halogeniden unter Bildung der entspr. Dimeren umsetzen. Die Reaktion verläuft wie eine Titration. Ihr großer Nachteil ist der enorme Ballast an Tetraphenyl-äthylen, das man im Vergleich zur wirksamen Metallmenge verwenden muß. Es gelingt, diese Schwierigkeit durch Verwendung katalytischer Mengen von Tetraphenyl-äthylen (0,05 Mol an Stelle von 1 Mol) zu beheben. Die Substanz wirkt bei diesen Reaktionen nur als Metallüberträger:

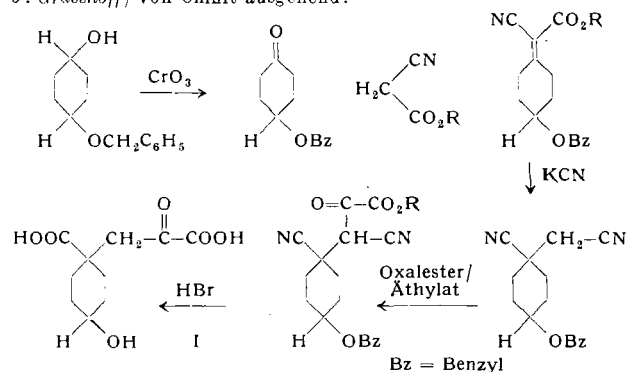


Durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, kann man die Reaktionen auch bei  $-80^\circ\text{C}$  ausführen, was insbes. für empfindliche Halogenide wertvoll ist. An einer Reihe von substituierten Benzylhalogeniden, auch an Bis-halogenmethyl-phenylen-Derivaten, wurde die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens gezeigt. In den letzten Fällen entstehen leicht die entspr. 8, 10- und 12-Ringverbindungen. Auch Allyl-Verbindungen, z. B. Allylbromid, geben in einfacher Weise Diallyl bzw. die entspr. Dimeren. Die Frage des wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus über freie Radikale wurde kurz erörtert.

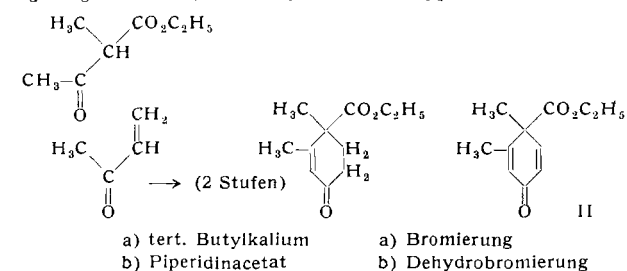
H. PLIENINGER, Heidelberg: Beiträge zur Dienon-Phenol- und Dienol-Benzol-Umlagerung.

Zusätzlich zu den in dieser Ztschr. 68, 618 [1956] mitgeteilten Ergebnissen wurde berichtet:

Eine Synthese der Tetrahydro-prephensäure I gelang (mit J. Grasshoff) von Chinit ausgehend:

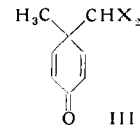


Als Modell für weitere Synthesen von Cyclohexadienonen wurde (mit T. Suehiro) ein Ester der Formel (II) aus Methylacetessigester und Methylvinylketon gewonnen. Säurekatalysierte Umlagerung führt zu 3,4-Dimethyl-5-carbäthoxyphenol.



\*) Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

Aus Na-Kresolat entsteht mit Allylbromid 1-Methyl-1-allylcyclohexadienon(2,6). Schließlich gelang die Darstellung der Dihalogomethyl-cyclohexadienone vom Typ (III) in guter Ausbeute mit Friedel-Crafts-Katalysatoren und Bromoform.



W. KRAUSS, München: Über Donator-Acceptor-Gleichgewichte bei Primärkomplexen mit elektrophilen Katalysatoren.

Es wurde über die Gleichgewichte ( $\sigma$ -Donator-Acceptor-Komplexe) von Polyen-Verbindungen mit elektrophilen Katalysatoren ( $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$  usw.) gegebenenfalls in Gegenwart eines Kokatalysators berichtet<sup>1)</sup>. Die Konzentrationen wurden hierbei aus der bathochrom gegenüber dem Polyen-Grundzustand gesetzmäßig verschobenen langwelligen Hauptbande der Absorption ermittelt<sup>2)</sup>. Die Stabilitätskonstanten  $K_B$  der Komplexe steigt mit der Zahl der Konjugierten Bindungen und ist in Gegenwart von Kokatalysatoren größer als bei der gleichen Polyen-Verbindung mit dem elektrophilen Katalysator allein. Ein Vergleich mit Protonenkomplexen zeigt, daß z. B. für  $\text{SbCl}_5$   $K_B \sim 10^5$  (Protonen) ist.  $K_B$  ist eine Funktion der DK des Lösungsmittels. Es wurden Angaben über  $\Delta F$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  gemacht und außerdem auf die Übereinstimmung mit Angaben aus der präparativen organischen Chemie von Meerwein<sup>3)</sup>, sowie Klages und Mitarbeiter<sup>4)</sup> über die Stabilität von Oxonium- und Oxokomplexen hingewiesen. Der Zusammenhang mit Fragen der Ionenkettenpolymerisation wurde angedeutet.

V. ZANKER, München: Über den spektroskopischen Nachweis angeregter Triplett-Elektronenzustände bei organischen Farbstoffmolekeln.

Mit dem neuen Zeiß-Spektralphotometer PMQ II – ausgerüstet mit der Bleisulfid-Zelle Kodak-Extron – wurden liechtelektrische Absorptionsmessungen an verschiedenen Farbstoffmolekeln im Bereich von  $4000\text{--}50000 \text{ cm}^{-1}$  bei Tieftemperatur ausgeführt. Die spektrale Breite des Meßlichtes beträgt  $5\text{--}10 \text{ \AA}$ , so daß bei gleichzeitiger starker Erregung und entsprechend günstiger Besetzung des Triplett-Grundzustandes ein quantitativer Nachweis der längstwelligen Triplett-Triplett-Elektronenbanden (T–T) bezüglich Lage und Intensität möglich ist.

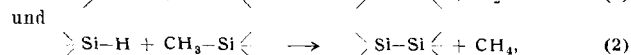
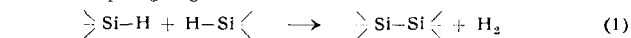
Es wurden die Meßergebnisse am Acridinorange-Kation gezeigt und die Lage der längstwelligen T–T-Elektronenbande bei  $7900 \text{ cm}^{-1}$  mit einem  $\epsilon$ -Wert von  $64000 \pm 2000 \text{ cm}^{-1}$  (bei hoher Verdünnung) nachgewiesen. Weiter wurde gezeigt, daß die kürzerwelligen Begleiter Schwingungsbanden von  $1590 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  Größe sind. Mit dieser Schwingung ist noch eine weitere von  $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  kombiniert. Der Nachweis der T–T-Elektronenübergänge wird bis in das kurzwellige UV erweitert und bei  $35200 \text{ cm}^{-1}$  eine sehr intensive T–T-Bande mit einem  $\epsilon$ -Wert von  $60\text{--}70000 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Es folgten der quantitative Nachweis der T–T-Banden bei weiteren Acridin-Farbstoffen und abschließend das T–T-Spektrum eines Vertreters der Fluorescein-Reihe.

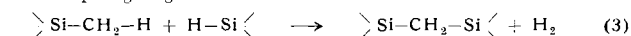
E. WIBERG und W. SIMMLER, München: Über die Pyrolyse von Methylsilanen  $\text{Me}_n\text{SiH}_{4-n}$  (vorgetragen von W. Simmler).

Die thermische Zersetzung von Methylsilanen verläuft oberhalb  $400^\circ\text{C}$  im Quarzrohr bei etwa 200 Torr unter Abspaltung von Wasserstoff und Methan.

Bei Methyl-armen Silanen überwiegt dabei die Bildung von Si-Si-Verknüpfungen gemäß



während bei Methyl-reichen Silanen die Bildung von Si-CH<sub>2</sub>-Si-Verknüpfungen gemäß



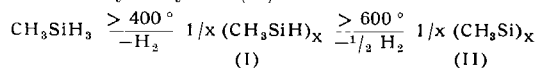
zunehmend beteiligt ist.

- <sup>1)</sup> Vgl. Diplomarbeiten F. Käsbaier u. H. Caspers, München 1956.
- <sup>2)</sup> W. Krauss u. H. Grund, Z. Elektrochem. 58, 142, 767 [1954]; 59, 872 [1955].
- <sup>3)</sup> Z. B. H. Meerwein, diese Ztschr. 67, 374 [1955].
- <sup>4)</sup> F. Klages u. Mitarb., Chem. Ber. 85, 863 [1952]; 86, 1322 [1953]; Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955]; Diplomarbeit E. Mühlbauer, München 1956.

Trimethylsilan,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ , geht dabei über in Hexamethyldisilan  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  gemäß (1) und Pentamethyldisilan  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  gemäß (2), insgesamt zu etwa 10% vom Umsatz; der Hauptanteil entfällt auf farblose, ölige bis lackartige Polymere, die durch Kettenaufbau gemäß (2) und (3) zustande kommen.

Dimethylsilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ , liefert ausschließlich Polymere, die zur Hauptsache gemäß (1), daneben auch nach (2) und (4) gebildet werden.

Monomethylsilan,  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ , zerfällt unter ausschließlicher  $\text{H}_2$ -Abspaltung gemäß (I) zunächst unter Bildung von gelbem Polymonomethylsilan (I), welches sich bei höherer Temperatur zu braunem Polymethylsilan (II) abbauen läßt:



Die teilweise außerordentliche Resistenz der erhaltenen Polymeren gegenüber wässrigem Alkali wird auf Grund der Abschirmung der an sich alkaliempfindlichen Si—Si-Bindungen durch Methyl-Gruppen vom Standpunkt ihrer Struktur gedeutet.

Das Polymethylsilin (II) ist nicht mit der von *G. Fritz* beschriebenen Verbindung gleicher Bruttozusammensetzung identisch.

S. SKRAUP, Würzburg: Über Sulfoxyde.

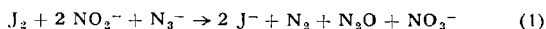
**19. Oktober 1956**

F. SEEL, Würzburg: Die Isomeren des Distickstofftetroxydes.

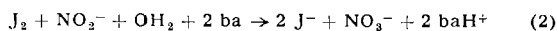
Vortr. diskutierte die drei möglichen Molekelformen des Distickstofftetroxydes  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$  (I),  $\text{ONO}\cdot\text{NO}_2$  (II, „Nitrosylnitrat“) und  $\text{ONO}\cdot\text{NO}$  (III, „Dinitrosylperoxyd“). Nach valenztheoretischen Betrachtungen muß  $\text{N}_2\text{O}_4$  eine symmetrische Molekelstruktur (I oder III) besitzen oder ein Elektrolyt sein, aus den Ionen  $\text{NO}^+$  und  $\text{NO}_2^-$  zusammengesetzt (IV, „Nitrosonium-nitrat“). Mit den physikalischen Eigenschaften steht am besten die Formel I in Einklang. Der große Unterschied zwischen der Mol-Polarisation und -Refraktion des flüssigen Distickstofftetroxyds<sup>5)</sup> deutet darauf hin, daß der symmetrischen Molekelform in geringer Konzentration eine unsymmetrische Form beigemischt ist. Mit der „Reaktionsformel“ I läßt sich verstehen, daß Distickstofftetroxyd Molekelverbindungen der Art  $(\text{NO}_2\cdot\text{ba})_2$  ( $\text{ba} = \text{OR}_2, \text{OCR}_2, \text{NCR}, \text{Pyridin}$ ) gibt<sup>6)</sup>, welche von Nitrosyl-Verbindungen im allgem. nicht gebildet werden. Auf das Vorhandensein von Nitro-Gruppen deuten auch die farbigen „Aromaten-Komplexe“ des Distickstofftetroxydes<sup>6)</sup>. Andere Reaktionen, bei welchen stets Salpetersäure oder Nitrate gebildet werden<sup>7)</sup>, lassen sich jedoch nur als Umsetzungen der Nitrosylnitrat-Form (II) verstehen.

Vortr. schlug vor, das „Janusgesicht“ des  $N_2O_4$  mit der Hypothese eines Gleichgewichtes zwischen den Zuständen I (stabile Form), II, III und IV zu deuten. Daß dies richtig ist, konnte durch die kinetische Untersuchung der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure in der Gasphase bewiesen werden. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion ergibt sich, daß an ihr ein  $NO_2$ -Dimeres beteiligt ist, das wesentlich langsamer gebildet wird als das „normale“  $N_2O_4$ . Aus dem Ergebnis der Umsetzung ( $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_3H$ ) wird geschlossen, daß es sich hierbei um das Isomere II handelt. Mit dem Beweis, daß die stabile  $N_2O_4$ -Form nicht zu Nitrosylnitrat-Reaktionen befähigt ist, wurde gleichzeitig eine 1944 von Longuet-Higgins<sup>8)</sup> aufgestellte Molekularformel widerlegt.

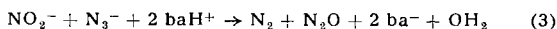
Einen interessanten Einblick in den Chemismus der  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Hydrolyse ergab die Kinetik der vom Votr. gefundenen Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.



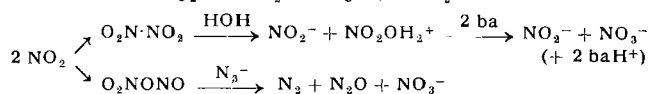
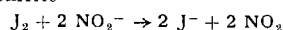
die in gepufferten Lösungen von den Reaktionen



und



begleitet wird. Aus dem Zeitgesetz des Jod-Verbrauchs und der Tatsache, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktionen (1) und (2) durch das  $p_H$  und die Azid-Konzentration nicht beeinflusst wird, läßt sich schließen, daß die Reaktionen (1) und (2) eine Folge der Schritte



sind. Daß die Dimerisierung von  $\text{NO}_2$  zu II etwa ebenso rasch verläuft wie die Hydrolyse von I, erklärt, daß die Hydrolyse eines  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gemisches mit O-markiertem Wasser, sowohl O-markiertes Nitrit als auch markiertes Nitrat liefert<sup>9</sup>).

Vortr. wies erneut darauf hin, daß das „grüne Stickoxyd“ ein Gemisch von  $\text{HI}$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  ist<sup>10</sup>). Neuerdings konnte die Bildung reaktionsfähiger Primäroxyde bei der Umsetzung von  $\text{NO}$  mit  $\text{O}_2$  auch chemisch nachgewiesen werden.

H. D. H A R D T, Saarbrücken: Lösungsmittelleinschlüsse bei organischen Beryllium-Salzen.

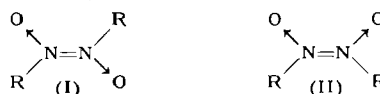
Berylliumoxyacetat  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$  bildet nach anfänglicher Lösung in Äthanol ( $< 2\%$  aq.) eine feinkristalline Fällung, die sich als Acetat-ärmer als das Ausgangsprodukt erweist und sich davon durch das thermische Verhalten unterscheidet. Beim Erwärmen wird eingeschlossenes Lösungsmittel desorbiert und bei  $130\text{--}170^\circ\text{C}$  Gewichtskonstanz erreicht („Addukt-Restkörper“). Oberhalb  $200^\circ\text{C}$  sublimiert Berylliumoxyacetat. Ab  $300^\circ\text{C}$  hinterbleibt hochdisperses, noch nicht reines  $\text{BeO}$  von laminarer Beschaffenheit mit  $\sim 20\text{--}30\text{ \AA}$  parallel (001). Nach dem Glühen liegt  $10\text{--}12\%$  reines  $\text{BeO}$  vor, welches unter dem Elektronenmikroskop noch Konturen von  $0,1\text{ }\mu$  erkennen läßt.

Der Addukt-Restkörper ist heterogen und besteht aus ursprünglichem Oxyacetat, das in ein Gerüst aus höher-basischen Be-Acetat<sub>n</sub>  $\sim [Be_4O_m(OOCCH_3)_{8-2m}]_n$  mit  $2 < m < 4$  eingelagert scheint. Das Röntgenstreubild (Fällung in Anwesenheit von  $\sim 0,5\%$   $H_2O$ ) ähnelt der monoklinen Modifikation des Berylliumoxyacetats ( $\beta$ ) und diese instabile Form bleibt, wahrscheinlich infolge einer Stabilisierung durch den Gerüstkörper, 1–2 Jahre lang erhalten.

Einschluß-Effekte ähnlicher Art werden beobachtet zwischen Be-oxyacetat und anderen Alkoholen (Methyl- bis Octylalkohol) und Pyridin sowie beim Be-oxypropionat, Be-oxychloracetat und Be-oxybromacetat, wobei der Einschluß der eigenen Säure ein Neutralsalz  $\text{Be}(\text{OOCCH}_2\text{-R})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}$ ) vortäuschen kann.

W. LÜTTKE, Freiburg/Br.: Spektroskopische Untersuchungen zur Struktur der Nitroso-Dimeren.

IR-Messungen an Nitroso-Dimeren zeigen, daß ihre NO-Valenzschwingungen zwischen 1175 und 1408  $\text{cm}^{-1}$  liegen; sie übertreffen damit die Frequenzen von NO-Einfachbindungen<sup>11</sup>), bleiben aber hinter den Werten der Nitroso-Monomeren<sup>12)</sup> zurück. Den NO-Bindungen der Dimeren kommt somit ein Bindungsgrad  $> 1$  zu; die Grundmolekeln R-NO müssen daher in den Dimeren  $(\text{R}\cdot\text{NO})_2$  nach Art des NN-Modells (I) verknüpft sein. Die Analyse der Schwingungsspektren bestätigt dies (I) und zeigt, daß das Bisnitrosomethan, wie zuerst von *Gouvenlock*<sup>13)</sup> hervorgehoben, eitrans-Isomerie aufweist, während Bisnitrosobenzol nur in der eis-Form (II) vorkommt.



Die Stickstoff-Atome der Dimeren liegen somit in trigonaler Hybridisierung vor und tragen (ebenso wie das dreibindige N-Atom des Pyrrols) je zwei  $\pi$ -Elektronen, die beiden Sauerstoff-Atome je ein  $\pi$ -Elektron zum Elektronensystem der Dimeren bei.

Auch das N-Atom der Nitroso-Monomeren ist trigonal hybridisiert, doch trägt es (wie der 2-bindige Stickstoff des Pyridins) nur ein  $\pi$ -Elektron und ein einsames  $\sigma$ -Elektronenpaar. Dies folgt experimentell aus den relativ hohen Werten der NO-Infrarotfrequenzen der Monomeren und aus der Analyse ihres Elektronenspektrums. Die Dimerisierung der formal abgesättigten Grundmolekeln erfordert zunächst eine Umordnung ihrer Elektronen, bei der das N-Atom aus dem Pyridin-analogen Valenzzustand durch Entkopplung seines einsamen  $\sigma$ -Elektronenpaares in den des Pyrol-N übergeht. Der Energieumsatz bei der Dimerisation setzt sich somit zusammen aus dem zweifachen des Energieaufwands zur Elektronenumordnung des Monomeren und der Energieabgabe bei der Verknüpfung der aktivierten Grundmolekeln. Eine Abschätzung zeigt, daß diese Energien von vergleichbarer Größenordnung sind; ihre für die Stabilität der Dimeren maßgebende Differenz, die meßbare Dimerisierungsenergie, ist meist klein; beim Nitrosomesitylen beträgt sie nach *Ingold*<sup>(14)</sup> 13,7 Kcal/Mol.

Weshalb die Nitroso-Verbindungen im Gegensatz zu den isoelektronischen Olefinen und Carbonyl-Verbindungen keine Polymeren mit Ring- oder Kettenstruktur, sondern nur Dimere bilden, erklärt sich wie folgt: Olefine und Carbonyl-Verbindungen

<sup>5)</sup> C. C. Addison, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. chem. Soc. [London] 1951. 1294.

<sup>6)</sup> C. C. Addison u. J. C. Sheldon, ebenda 1956, 1941.

7) Vgl. F. Seel, diese Ztschr. 68, 277 [1956].

<sup>8)</sup> H. C. Longuet-Higgins, *Nature* [London] 153, 408 [1944].

<sup>b)</sup> M. Anbar u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 77, 2993 [1955].

<sup>10)</sup> Vgl. F. Seel, diese Ztschr. 64, 458 [1952].

<sup>11)</sup> G. Nightingale u. E. L. Wagner, J. chem. Physics 22, 203 [1954].

<sup>12)</sup> W. Lüttke, Z. Elektrochem., im Druck.

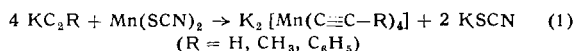
<sup>13)</sup> B. G. Gowenlock u. J. Trotman, J. chem. Soc. [London] 1955, 4190

<sup>14)</sup> C. K. Ingold u. H. A. Piggott, J. chem. Soc. [London] 1924, 168.

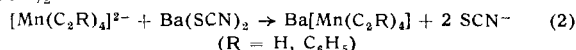
bilden unter „Aufrichten“ der Doppelbindung aktivierte Moleküle mit zwei reaktionsfähigen Zentren und sind somit formal zur „bifunktionellen Polymerisation“ befähigt. Bei Nitroso-Monomeren ist die Energie zur „Entkopplung“ des einsamen Stickstoff-Elektronenpaares wesentlich kleiner als die Energie zum „Aufrichten“ der Doppelbindung; daher bildet sich hier nur eine Verknüpfungsstelle und es tritt eine „monofunktionelle Polymerisation“ ein. Dabei wird die NO-Doppelbindung nach Ausweis der IR-Frequenzen zwar stark gelockert, bleibt aber als  $\pi$ -Bindung erhalten. Nur bei Mischpolymerisation mit Olefinen<sup>15)</sup> oder Carbonyl-Verbindungen<sup>16)</sup> werden auch Reaktionen unter Aktivierung der NO-Doppelbindung beobachtet.

R. NAST, Heidelberg: *Komplexverbindungen von Mangan mit Acetylen* (mit H. Grießhammer).

Durch Umsetzung der Kaliumsalze von Acetylen, Propin und Phenylacetylen mit  $Mn(SCN)_2$  in flüssigem Ammoniak unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden gemäß

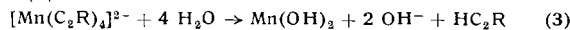


Kalium-tetraalkinylo-manganat(II) gebildet. Das rosafarbene Kalium-tetrapropinylo-manganat(II),  $K_2[Mn(C_2CH_3)_4]$  läßt sich unmittelbar aus der Lösung abscheiden. Seine Elektrolytnatur wird durch Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Ammoniak bewiesen. Die Anionen der entspr. leichtlöslichen Äthinylo- und Phenyl-äthinylo-Verbindungen lassen sich in flüss. Ammoniak mit  $Ba(SCN)_2$  nach

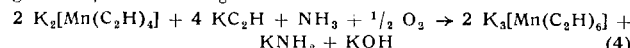


als rosafarbenes Barium-tetraäthinylo-manganat(II) bzw. Bariumtetrakis(phenyläthinylo)-manganat(II) fällen.

Die Verbindungen werden von Wasser quantitativ entsprechend der Gl. (3)



protolysiert, wodurch die gasanalytische Bestimmung des Alkin-Gehalts im Äthinylo- und Propinylo-Komplex möglich wird. Sie sind nicht explosiv, jedoch pyrophor und werden bereits durch Spuren von Sauerstoff braun gefärbt. In flüss. Ammoniak reagieren die Komplexe mit gasförmigem Sauerstoff unter Bildung brauner, hochexplosiver Fällungen. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß hierbei gemäß



die sehr instabilen Hexaalkinylo-manganate (III) entstehen.

Eine magnetische Messung an der Verbindung  $Ba[Mn(C_2C_6H_5)_4]$  ergab Paramagnetismus entsprechend 5 ungepaarten Elektronen. Somit liegt ein Anlagerungs- oder ein  $sp^3$ -Durchdringungskomplex vor, in dem die stabile  $3d^5$ -Konfiguration des Mangan(II) erhalten geblieben ist.

HANS LUDWIG KRAUSS, München: *Zur Chemie der Metallsäure-ester*.

Bei der Oxydation von Alkoholen durch Metallsäuren wird das Primärprodukt meist als Ester formuliert. Arbeiten über Metallsäure-ester selbst befassen sich jedoch fast immer mit den stabilen Estern tert., nicht oxydierbarer Alkohole. An der Oxydation mit  $CrO_3$  in inertem Lösungsmittel ließ sich zeigen, daß auch bei prim. und sek. Alkoholen sehr rasch zunächst die entspr. Ester  $R_2CrO_4$  oder  $RCrO_4H$  entstehen, die im IR eine charakteristische Bande bei 10 bis 10,5  $\mu$ , sowie eine breite Absorption bei 360  $m\mu$  besitzen. Die Abhängigkeit der IR-Maxima von der relativen Masse der schwingenden Körper entspricht dann der Theorie, wenn eine Schwingung von R gegen  $CrO_4$  angenommen wird, was auch durch die magnetische Messung gestützt wird (Diamagnetismus). Die kinetische Untersuchung der Zersetzungsreaktion, optisch bei 366  $m\mu$  ausgeführt, zeigte eine Reaktion erster Ordnung mit Halbwertszeiten in der Größenordnung 1 h bei Zimmertemperatur. Die Umesterung tert. Ester durch überschüssigen prim. Alkohol verläuft so rasch, daß sich nach Zusatz des prim. Alkohols die gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit ergibt, wie bei dessen Chromsäure-ester selbst. — Als Zersetzungsprodukt wird neben dem Aldehyd eine braune Substanz erhalten, die bei Behandlung im Hochvakuum (20 °C) der Zusammensetzung  $H_2CrO_3$  nahekommt ( $Cr_{0.5}$ ). Sie ist praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und paramagnetisch; thermische Zersetzung ergibt  $Cr_2O_3$  und Sauerstoff, Hydrolyse  $Cr^{6+}$  und  $Cr^{3+}$  etwa 1 : 2. Als Struktur

wird  $-(O-Cr(OH)_2)_n$ , vorgeschlagen mit organischen Resten an den Enden der Ketten. Das (wahrscheinliche) Auftreten 4-wertigen Chroms entspricht dem von Westheimer für wäßriges Medium aus theoretischen Gründen geforderten Reaktionsverlauf.

H. ZOLLINGER und O. A. STAMM, Basel: *Untersuchungen über die Basenkatalyse von Azokupplungen*.

Basen beeinflussen die Kinetik von Azokupplungen in zweifacher Hinsicht: Einerseits bestimmt die Hydroxyl- (bzw. Wasserstoff-) Ionenkonzentration die vorgelagerten Gleichgewichte (Conant 1930, Bartlett 1941, Pütter 1951). Neben dieser spezifischen OH-Ionenkatalyse kann unter bestimmten sterischen Bedingungen eine allgemeine Basenkatalyse der eigentlichen Substitutionsreaktion beobachtet werden (Pütter 1951, Zollinger 1955). Auf diese Erkenntnisse kann der Zusammenhang der o/p-Kupplungsverhältnisse von  $\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthylamin und ihrer Derivate mit den Reaktionsbedingungen (Temperatur,  $p_H$ , Puffer) zurückgeführt werden. An Hand von Kupplungen mit 1,3-Naphtholsulfosäure kann man zeigen, daß sich das o/p-Verhältnis bei ein- und derselben Diazokomponente in weiten Grenzen variieren läßt, daß es keine  $p_H$ -Funktion, sondern eine Funktion der Konzentration der basischen Pufferkomponente ist. Die Gründe für die verschiedenartige Abhängigkeit der o- und p-Kupplung von der Pufferkonzentration wurden diskutiert.

Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus erwiesen sich kinetische Wasserstoff-Isotopeneffekte als nützliches Hilfsmittel. Es wurde eine einfache Methode zur Demonstration eines kinetischen Isotopeneffektes als Vorlesungsversuch vorgeführt.

H. BATZER, Stuttgart: *Experimente zur Strukturaufklärung des Polyvinylchlorids*.

Technische Emulsions- und Suspensionspolymerisate sowie im Labor hergestellte Polymere des Vinylchlorids wurden fraktioniert und die Viskositätszahl-Molekulargewichts-Beziehung ermittelt. Für alle Polymerisate ergab sich für Lösungen in Tetrahydrofuran bei 20 °C eine identische Formel

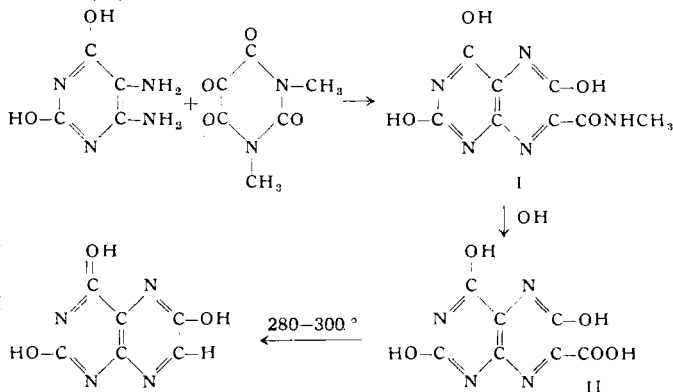
$$\eta_{sp} = 1,63 \cdot 10^{-4} \cdot P^{0,72}$$

Analog der Praxis der Strukturaufklärung organischer Verbindungen wurde versucht, Derivate des Polyvinylchlorids herzustellen. Durch Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran wurde das Chlor ganz und partiell durch Wasserstoff ersetzt. Der Polymerisationsgrad der reduzierten Produkte war von den Reaktionsbedingungen abhängig: Bei Reduktion unter Reinstickstoff trat polymeranaloge Umsetzung ein, nach Zusatz von Dekalin bis zu Chlor-freien Makropolymeren vom Ep 118 °C; bei Gegenwart von Luftsauerstoff traten Abbau und gleichzeitig IR-spektrographisch nachgewiesene Hydroxyl-Gruppen auf. Als Erklärung wird angenommen, daß an tert. C-Atom gebundenes Chlor mit  $LiAlH_4$  metallorganische Verbindungen entspr. der Grignard-Reaktion ergibt und mit  $O_2$  intermediär Hydroperoxyde entstehen; tert. Alkohole sind die Ursache der Kettenspaltung.

H. KÄMMERER, Mainz: *Über eine molekular-einheitliche, polymer-homologe Reihe von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten*<sup>17)</sup>.

W. PFLEIDERER, Stuttgart: *Ein Beitrag zur Pteridin-Chemie*.

Es wurde über eine neue Synthese von 6-Oxypteridin-7-carbonsäuren berichtet. Die Umsetzung zwischen 4,5-Diaminouracil (freie Base) und 1,3-Dimethylalloxan führte in glatter Reaktion zum 2,4,6-Trioxo-pteridin-7-carbonsäure-methylamid (I), das durch alkalische Verseifung die 2,4,6-Trioxo-pteridin-7-carbonsäure (II) lieferte.



<sup>15)</sup> D. A. Barr u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1955, 1881.

<sup>16)</sup> H. Staudinger u. St. Jelagin, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 525 [1911]; H. Staudinger u. K. Miescher, Helv. chim. Acta 2, 554 [1919]; C. K. Ingold u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1924, 87, 93, 1456.

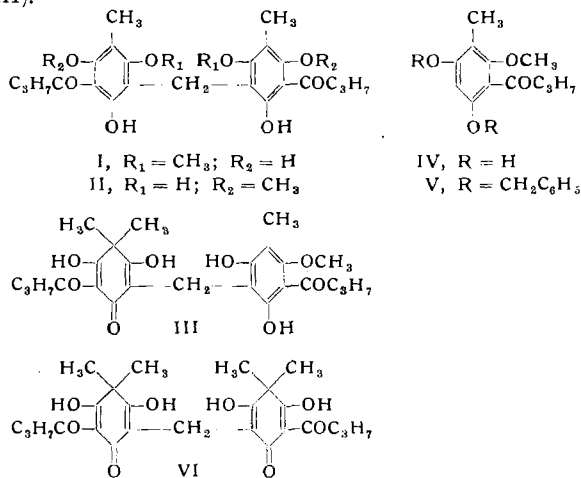
<sup>17)</sup> Vgl. Makromolekulare Chem. 18/19, 9 [1956].

Analog wurden das 1-Methyl-4,5-diaminouracil, das 3-Methyl-4,5-diaminouracil und das 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin zu entspr. substituierten 6-Oxypteridin-7-carbonsäuren umgesetzt.

Der Mechanismus der Reaktion wurde diskutiert und durch Vergleich der physikalischen Daten ( $p_K$ -Werte und UV-Spektren) die nahe Verwandtschaft der neuen Verbindungen gezeigt. Durch trockenes Erhitzen auf 280–300 °C im Vakuum gelang es, diese Pteridinecarbonsäuren zu decarboxylieren.

W. RIEDL, München: *Konstitution und Synthese des Pseudo-aspidinols,  $\psi$ -Aspidins und Aspidins*<sup>18)</sup>.

Aus den Ergebnissen von R. Boehm<sup>19)</sup> beim Abbau von Aspidin und  $\psi$ -Aspidin einerseits, und aus der Nicht-identität des  $\psi$ -Aspidins mit Methylen-bis-[aspidinol] (I) andererseits, wird abgeleitet, daß das  $\psi$ -Aspidin das Methylen-bis-[pseudo-aspidinol] (II) darstellen muß. Für Aspidin ergibt sich daraus notwendig die Konstitution als [3-Butyryl-filicinsäure]-[pseudoaspidinol]-methan (III).

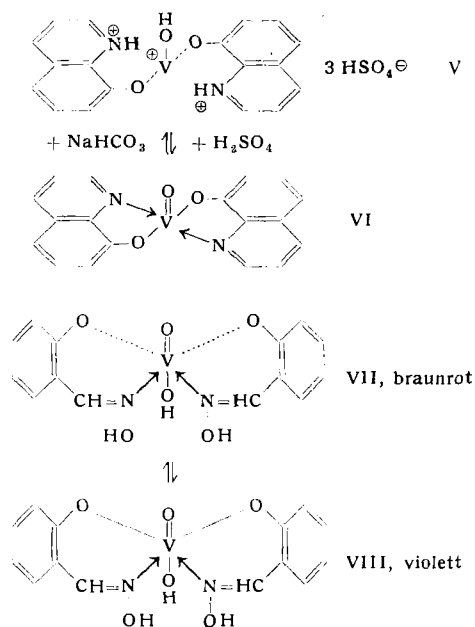


Die angegebenen Konstitutionen konnten durch Totalsynthese bewiesen werden: Die Synthese des Pseudoaspidinols (IV) gelang durch partielle Benzylierung und Methylierung von 3-Methylphlorbutyrophanon zu V, dessen katalytische Entbenzylierung IV lieferte<sup>20)</sup>. Die Kondensation des letzteren mit  $CH_2O$  in alkalischer Lösung ergab  $\psi$ -Aspidin (II), die gekreuzte Kondensation von Pseudoaspidinol (IV), 3-Butyrylfilicinsäure<sup>21)</sup> und  $CH_2O$  schließlich Aspidin (III)<sup>20)</sup>. Die bei der Einwirkung von starkem Alkali eintretende Umlagerung<sup>19)</sup> von Aspidin (III) zu  $\psi$ -Aspidin (II) beruht nicht auf der Wanderung einer C-Methyl-Gruppe an Sauerstoff<sup>22)</sup>, sondern auf einer Disproportionierung des unsymmetrischen Aspidins (III) zu den symmetrischen Verbindungen  $\psi$ -Aspidin (II) und Albaspidin (VI). VI ist wesentlich alkali-empfindlicher als II und entzieht sich so der Beobachtung.

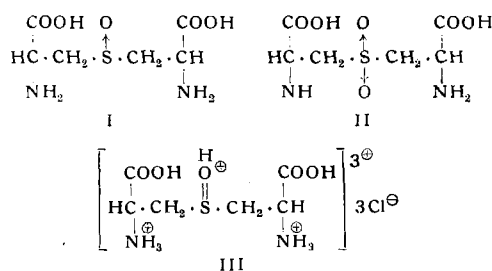
H.-J. BIELIG, Heidelberg: *Vanadin-Komplexe Stickstoffhaltiger, phenolischer Verbindungen und ihre Vorstufen*.

Braunrotes Hämovanadin (I)<sup>23)</sup>, ein Proteid (Mol.-Gew. 24 000)<sup>24)</sup> aus organisch komplex gebundenem Disulfato-vanadin(III)-Kation und Proteinat-Anion, geht aus einer in den Vanadozyten von Seescheiden vorkommenden gelbgrünen Vorstufe (II) durch Hämolysen hervor. Bei  $pH$  6 entsteht durch Luftoxydation aus I der in Wasser schwer lösliche, blaue, organische Neutralkomplex mit Oxo-proteino-vanadiu (IV) (Henzes Chromogen). Aus diesem wird der Proteinanteil beim Lösen in salzsaurem Methanol denaturiert abgespalten. In der dunkelgrünen Lösung (III) und in der daraus beim Abdampfen oxydativ entstandenen purpurroten Substanz (IIIa) sind 4wertiges Vanadium und Komplexbildner bzw. oxydierter Komplexbildner nicht unabhängig voneinander. Neutralisieren mit Pyridin führt reversibel zum blaugrünen, schwerlöslichen Präzipitat (IV). Modellversuche<sup>25)</sup> zeigen, daß 8-Oxychinolin und Vanadylsulfat eine grüne, salzartige Vorstufe (V) bilden, die sich reversibel in den paramagnetischen braunroten Neutralkomplex (VI) überführen läßt. Salicylaldehyd und Natrium-vanadat treten unterhalb  $pH$  10 in Wechselwirkung zu einer gelben Kom-

plexvorstufe, die der früher aus 8-Oxychinolin und Natriumvanadat dargestellten<sup>26)</sup> ähnelt. Bei  $pH$  7 bildet sich ein braunrotes Komplex-Anion, bei  $pH$  4 ein Wasser- und Chloroform-löslicher braunroter Neutralkomplex (VII), dessen Spektrum dem des Komplexbildners sehr ähnelt. VII geht bei  $pH$  3 in einen wasserunlöslichen, violetten Durchdringungskomplex (VIII) gleicher analytischer Zusammensetzung über, der durch ein neues Maximum bei 540 m $\mu$  gekennzeichnet ist. Polare Lösungsmittel (z. B. Aceton) führen VIII in das nur in Lösung beständige polare Chelat VII über. In  $CCl_4$  bildet sich ein Gleichgewicht  $VIII \rightleftharpoons VII$  aus, dessen Einstellung sich spektrographisch verfolgen läßt: Gleichgewichtskonstanten  $K_{10} = 3,4 \cdot 10^{-1}$ ;  $K_{20} = 7,4 \cdot 10^{-1}$ ; Wärmetönung der Umwandlungsreaktion  $Wp_{20} = -10,1$  kcal; Aktivierungsenergie  $A = 22,8$  kcal. Der Übergang von II  $\rightarrow$  I ähnelt der Bildung von VI aus V; die Entstehung von IV aus III oder IIIa erscheint analog derjenigen von VIII aus VII.



H. ZAHN, G. BASCHANG, H. KESSLER und H. STEUERLE, Heidelberg: *Neues über die Chemie von Lanthionin. Hydrolyse von meso-Lanthioninsulfoxyd (I) und meso-Lanthioninsulfon (II) (G. Baschang)*



I zerfällt beim 16 h Erhitzen in 1,5proz. Lösung in 6n HCl auf 105 °C zu 95% in Lanthionin, Cystin, Cysteinsäure, eine nicht identifizierte ninhydrinpositive Verbindung ( $Cy \cdot SO_2 \cdot S \cdot Cy$ ?), Brenztraubensäure, Ammoniak, Spuren Ameisensäure und Sulfat. Die Reaktion ist zu 70% eine monomolekulare  $\beta$ -Eliminierung (E 1), begünstigt durch Salzbildung des Sulfoxyds (III) und zu 30% eine Reduktion des Sulfoxyds. I liefert beim Kochen in Wasser<sup>27)</sup> Cystin, Cystin, Cysteinsulfinsäure, Cysteinsäure, Alanin, Serin,  $H_2S$ , Brenztraubensäure und Ammoniak. Cysteinsäure und Brenztraubensäure bilden schon nach 1–2 h Kochen in Wasser Alanin (nichtenzymatische Transaminierung). In 6n  $NH_3$  (105 °C, 16 h) zerfällt I fast vollständig in einer E 2-Reaktion in Lanthionin, Cystin, Cystin, Cystin-S-sulfonsäure, Cystin-sulfinsäure, Cysteinsäure, Brenztraubensäure,  $NH_3$  und  $H_2S$ . II ist in 6n HCl bei 105 °C erst nach 54 h zu 85% in Cystin, Cysteinsäure, Sulfinsäure, Alanin, Serin,  $NH_3$  zerfallen (etwa 25% E 1-Reaktion, 75% Hydrolyse). II zerfällt (E 2) beim Erhitzen in 6n  $NH_3$  (105 °C) schon in 8 h vollständig in Sulfinsäure, Brenztraubensäure,  $NH_3$  und Alanin (Sekundärprodukt).

<sup>18)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 67, 184 [1955].

<sup>19)</sup> Liebigs Ann. Chem. 329, 321 [1903].

<sup>20)</sup> W. Riedl u. R. Mitteldorf, Chem. Ber. 89, 2589, 2595 [1956].

<sup>21)</sup> W. Riedl u. K. H. Risse, ebenda 87, 865 [1954].

<sup>22)</sup> Vgl. auch A. J. Birch u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1952, 3102.

<sup>23)</sup> H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano u. L. Wirth, Publ. Staz. Zool. Napoli 25, 26 [1953]. — Vgl. diese Ztschr. 66, 614 [1954].

<sup>24)</sup> H.-J. Bielig u. E. Bayer, Experientia 10, 300 [1954].

<sup>25)</sup> Ausgeführt mit E. Bayer u. H. Möllinger.

<sup>26)</sup> H.-J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 584, 96 [1953].

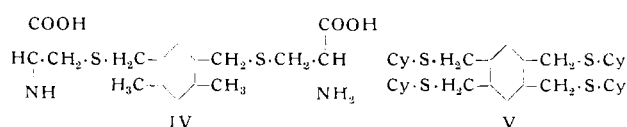
<sup>27)</sup> Vgl. H. Zahn u. F. Osterloh, Liebigs Ann. Chem. 595, 237 [1955].

# Spaltung von Lanthionin-Derivaten und Wolle mit eingebautem Lanthionin durch Alkali (H. J. Kessler).

Meso-Lanthioninpeptide, z. B. Diglycylmesolanthionyl-diglycin (Zers. bei 214 °C) liefern mit Plumbit-Lösung PbS, enthalten also „labilen Schwefel“. Eine weitgehende Spaltung von Lanthionin-Derivaten, besonders Hydraziden, Peptiden und Hydantoinen durch Alkali (n/10 Natronlauge, 1 h Rückfluß unter Stickstoff) in Thiol und H<sub>2</sub>S wurde beobachtet. Auch in Wolle eingebautes Lanthionin ist gegen Alkalien nicht stabil. Eine mit KCN behandelte Wolle enthielt 0,67 % Thiol + Disulfid-Schwefel. Nach 1 h Kochen in n/10 NaOH sank dieser Schwefel nur um 0,25 auf 0,42 %. Es wurden aber 1,07 % Schwefel als H<sub>2</sub>S abgespalten, also 4 mal soviel wie aus dem verschwundenen Cystin bei völliger Entschwefelung zu erwarten war. 0,83 % Schwefel konnten daher nur aus dem eingebauten Lanthionin stammen.

## Reaktionen von Halogenalkyl-Verbindungen mit Cystein und reduzierter Wolle<sup>28)</sup> (H. Steuerle)

Bis(chlormethyl)-dimethylbenzol, Tris-(brommethyl)-essigsäure und Tetra-(chlormethyl)-benzol reagieren bi-, tri- bzw. tetrafunktionell mit reduzierter Wolle. Die Thioäther IV und V wurden aus dem salzsauren Hydrolysat der umgesetzten Faser isoliert und die Konstitution wurde durch Vergleich mit den aus Cystein und Reagenz synthetisierten Verbindungen sichergestellt.

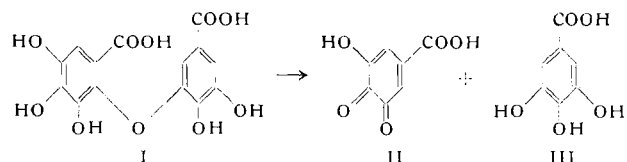


Zur Papyrographie dieser Verbindungen bewährten sich Gemische aus Isobutanol + 6n HCl (z. B. 1 : 1).

## WALTER MAYER und R. FIKENTSCHER, Heidelberg: Synthese und Spaltung der Dehydro-digallussäure.

Aus Brom-trimethyläther-gallussäure und Diphenyl-methylen-äther-gallussäure-methylester wurde durch eine Ullmann-Reaktion ein Diphenyläther dargestellt, der nach Verseifung und Äther-Spaltung (AlBr<sub>3</sub>) Dehydro-digallussäure<sup>29)</sup> (I) ergab.

Dehydro-digallussäure erleidet mit verd. Alkali unter Ausschluß des Sauerstoffes eine ungewöhnliche Spaltung der Diphenyläther-Bindung, wobei etwa die Hälfte des Materials als Gallussäure erhalten wird, während die andere Hälfte einer Humifizierung unterliegt<sup>1)</sup>. Ein hydrolytischer Mechanismus dieser Spaltung konnte ausgeschlossen werden, da die 2,3,4,5-Tetrahydroxy-benzoesäure<sup>30)</sup>, welche danach neben Gallussäure als Hydrolyseprodukt zu erwarten war, weder als solche entsteht, noch eine Humifizierung unter den Bedingungen der Spaltung zeigt. Mit verd. alkalischen Natriumsulfit und unter Sauerstoff-Ausschluß spaltet die Dehydro-digallussäure leicht in nahezu 1 Mol Gallussäure und 1 Mol Pyrogallol-5-sulfonsäure. Diese Sulfonsäure entsteht, wie in Modellreaktionen gezeigt werden konnte, durch 1,4-Addition von Sulfit an Gallussäurechinon bzw. Pyrogallolchinon. Die Spaltung des Diphenyläthers I besteht danach in einer Disproportionierung zu Gallussäurechinon (II) und Gallussäure (III). Bei der reinen Alkalispaltung kommt es dabei zwangsläufig zur Humifizierung des Chinons, die jedoch bei Anwesenheit von Sulfit durch die Bildung der Pyrogallol-5-sulfonsäure verhindert wird.



Durch Spaltungsreaktionen an geeigneten Modellschubstanzen konnte gezeigt werden, daß das Chinon II aus dem Tetrahydroxybenzoesäure-Kern und die Gallussäure aus dem Gallussäure-Kern der ursprünglichen Dehydrodigallussäure gebildet wird.

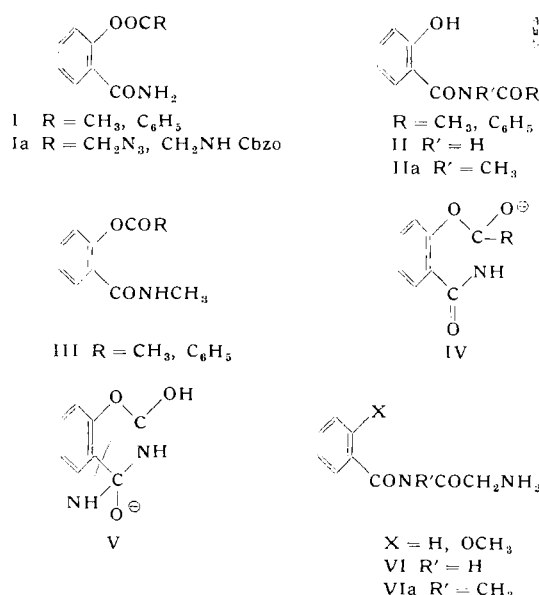
## K. WALLENFELS, Freiburg/Br.: Die chemische Natur der Coenzym-Bindung bei DPN-abhängigen Zinkproteiden: Komplexbindungsvermögen von Pyridinnucleotiden und verwandten Verbindungen.

Die konstitutionellen Voraussetzungen für die Aktivität bei Diphosphopyridinnucleotid-abhängigen Enzymen sind im allgem. das Vorhandensein freier SH-Gruppen und bei einer Reihe dieser

Enzyme der Gehalt an Zink. Alkoholdehydrogenase aus Hefe enthält je nach Aktivität bis zu 36 freie SH-Gruppen und 5 Atome Zink pro Molekel. Stoffe, welche mit Zink Komplexverbindungen bilden, sind im allgem. Hemmstoffe für die Zinkproteide Alkoholdehydrogenase aus Hefe und Leber und Glutaminsäuredehydrogenase aus Leber. Auch Adenosin und Inosin wirken als Hemmstoffe. Die Komplexbindungskonstanten für Zink und andere Elemente wurden für diese Verbindungen gemessen. Aus einigen dieser Verbindungen wurden kristallisierte gemischte Komplexe mit Zink und Thiophenol oder Dithiol als Modellverbindungen für den Enzym-Coenzym-Komplex dargestellt. Auch Diphosphopyridinnucleotid bildet einen schwachen Zink-Komplex mit dem Adenin-Teil der Molekel. Durch Umkristallisation von Alkoholdehydrogenase in Gegenwart von Zink-Ionen läßt sich kristallisierte Zink-Alkoholdehydrogenase darstellen, welche bis zu 35 Atome Zink/Molekel auch nach 3-tägiger Dialyse enthält. Mit erhöhtem Zink-Gehalt steigt die Bindungsfähigkeit für Diphosphopyridinnucleotid stark an, während sie bei normaler Alkoholdehydrogenase mit 5 Zn-Atomen nicht über 5 Molekeln Diphosphopyridinnucleotid hinausgeht. Dies wurde durch Versuche mit der Ultrazentrifuge gezeigt. Die Enzym-Coenzymbindung hat daher bei den genannten Enzymen die Natur einer Komplexbindung zwischen dem Adenin-Teil des Diphosphopyridinnucleotids und dem über Schwefel gebundenen Zink des Enzyms. Das Zink kann darüber hinaus bis zur Koordinationszahl 6 weitere Valenzen betätigen, um Substrat zu binden. In einem solchen gemischten Komplex findet die Verschiebung des Hydridwasserstoffs während des katalytischen Aktes statt.

## M. BRENNER, Basel: Zum Mechanismus der Bildung von Salicylpeptiden aus O-aminoacylierten Salicylaminosäuren.

Die Umlagerung von O-aminoacylierten Salicylaminosäuren zu Salicylpeptiden<sup>31)</sup> verläuft über eine anionische Zwischenstufe. An spektroskopischen Daten wurde gezeigt, daß die Modellschubstanzen I und II identische gelbe Anionen bilden. Die Anionen bilden beim Ansäuern II. Die Anionen aus Ia entsprechen in ihrem spektralen Verhalten jenen aus I, bilden indessen beim Ansäuern Ia zurück. Auch III bildet ein gelbes Anion, allerdings erst in stark basischem Milieu; es liefert beim Ansäuern ebenfalls kein Diacylimid IIa. Den Anionen wird die Konstitution IV zugeschrieben und es wird postuliert, daß im Falle von R = CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> die ideale Nachbarschaft zwischen NH<sub>2</sub> und C=O (Kalottenmodell) die Bildung von V bedinge. Aus V kann durch Elektronenverschiebung ein Salicylaminosäureamid entstehen, vgl.<sup>31)</sup>. Trägt der Stickstoff in IV einen Substituenten, so verläuft die Reaktion wahrscheinlich gleich, aber langsamer (kleinere Anionen-Konzentration).



Einfache Diacylimide VI als Modellschubstanzen für ein hypothetisches Diacylimid aus IV (R=CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) bilden in basischem Milieu ebenfalls Aroyl-Aminosäureamide. Diese Fähigkeit erleidet aber bereits weitgehend in VIa und verschwindet vermutlich ganz, wenn R' in VI einen Aminosäure- oder Peptid-Rest darstellt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind mit der Annahme einer Diacylimid-Zwischenstufe<sup>32)</sup> bei der Umlagerung von O-aminoacylierten Salicylaminosäuren schwerlich in Einklang zu bringen.

<sup>28)</sup> Vgl. H. Zahn u. B. Wolle, Makromol. Chem. 10, 122 [1953].

<sup>29)</sup> W. Mayer, Liebigs Ann. Chem. 578, 34 [1952].

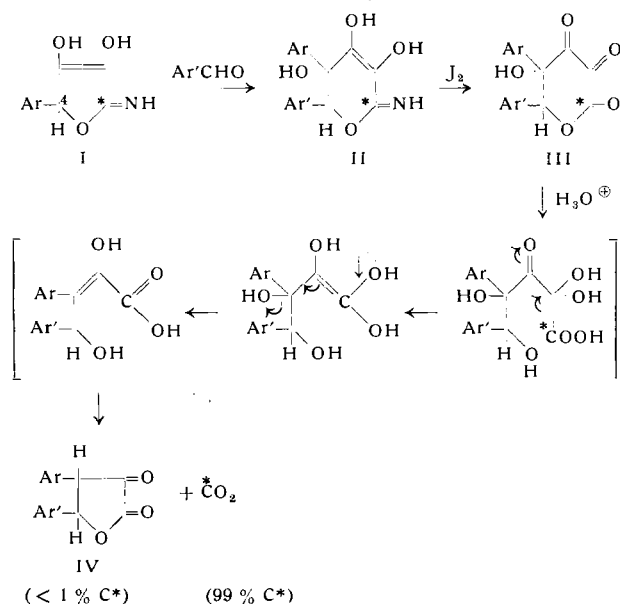
<sup>30)</sup> W. Mayer u. R. Fikentscher, Chem. Ber. 89, 511 [1956].

<sup>31)</sup> M. Brenner u. Mitarb., Experientia 11, 397 [1955].

<sup>32)</sup> Th. Wieland u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 597, 227 [1955].

H. DAHN und H. HAUTH, Basel: Ringerweiterung und Ringverengung bei Reduktionen.

4-Aryl-2-hydroxytetraonimide (I oder Tautomere) lassen sich mit aromatischen Aldehyden zu Diaryl-trihydroxy-dihydropyrimidin (II oder Tautomere) umsetzen; vermutlich verläuft die Ringerweiterung über eine Aldolkondensation des Aldehyds mit der reaktionsfähigen 4-Stellung von I. II wird als Reduktion leicht dehydriert, wobei unter gleichzeitiger Desaminierung das Diketolacton III entsteht; dieses wird durch Erwärmen in wäßriger Lösung in 85 % Ausbeute zum bekannten  $\gamma$ -Lacton IV decarboxyliert.



Roberts<sup>33</sup>) zeigte für die Decarboxylierung von Diphenyltriketone zu Benzoin, daß die mittlere Carbonyl-Gruppe als  $\text{CO}_2$  herausgespalten wird (Benzilsäure-Umlagerung); eine ähnliche Umlagerung machte Neville<sup>34</sup>) für die Decarboxylierung von  $\alpha, \beta$ -Diketobuttersäure zu Milchsäure wahrscheinlich. Im Fall von III zeigte die radioaktive Indizierung, daß ausschließlich die endständige Carbonyl-Gruppe (Lacton-Gruppe) als  $\text{CO}_2$  frei wird, also keine Umlagerung eintritt. Der oben formulierte Mechanismus ist mit den gefundenen Tatsachen im Einklang; er gestattet zugleich auch die Erklärung der bekannten Decarboxylierung von  $\alpha, \beta$ -Diketobutylolacton zu Brenztraubensäure<sup>35</sup>).

ROLF C. SCHULZ, RUDOLF SCHNEIDER, R. HOLLÄNDER und W. KERN, Mainz: Polyacrylsäure-hydrazid und seine Verwendung zur Abtrennung von Carbonyl-Verbindungen.

Nach Hinweis auf einen früheren Vortrag<sup>36</sup>) wurde die Darstellung von Polyacrylsäure-hydraziden aus Polyacrylsäureestern und Hydrazin geschildert. Die wäßrigen Lösungen der Polyacrylsäure-hydrazide wirken reduzierend und bilden mit Carbonyl-Verbindungen polymere Hydrazone. Die Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften wurden beschrieben. Das Polyacrylsäurehydrazon des Salicylaldehyds kann mit Diazoniumsalzen gekuppelt werden; das polymere Hydrazon des p-Amino-benzaldehyds läßt sich diazotieren und mit z. B. Naphtol-AS kuppeln. In beiden Fällen entstehen polymere Azofarbstoffe.

Polyacrylsäurehydrazide können auf inerte Träger (z. B. Sand, Silicagel usw.) niedergeschlagen und dann in eine unlösliche Form überführt werden. Mit den so vorbehandelten Stoffen kann man arbeiten wie mit Austauscherharzen. Auf die Unterschiede zwischen diesen Stoffen und den üblichen Ionenaustauschern wurde hingewiesen. Man kann mit ihnen Aldehyde und Ketone aus wäßrigen oder organischen Lösungen quantitativ abtrennen. Beladungskapazität in wäßrigen Lösungen 0,70–0,75. Die Anwendung der Polyacrylsäurehydrazide im organisch-analytischen Trennungsgang<sup>37</sup>) wurde aufgezeigt. Durch Behandlung mit 2 n Schwefelsäure können die polymeren Hydrazone gespalten werden; man erhält mit rund 90 % Ausbeute den Aldehyd zurück. Es wurde auf die Girard-Reagentien<sup>38</sup>) zur Abtrennung von Carbonyl-Verbindungen hingewiesen und die Verfahren verglichen.

<sup>33</sup>) J. D. Roberts, D. Smith u. C. Lee, J. Amer. chem. Soc. 73, 618 [1951].

<sup>34</sup>) H. Davis, E. Grovenstein u. O. K. Neville, ebenda 75, 3304 [1953].

<sup>35</sup>) F. Mischel u. F. Jung, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1660 [1934].

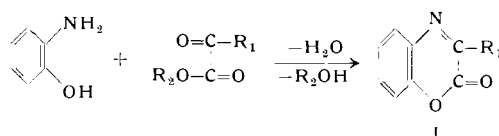
<sup>36</sup>) W. Kern, diese Ztschr. 64, 612 [1952].

<sup>37</sup>) H. Staudinger u. W. Kern: Anleitung zur organ. qual. Analyse; Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955.

<sup>38</sup>) Helv. chim. Acta 19, 1095 [1936].

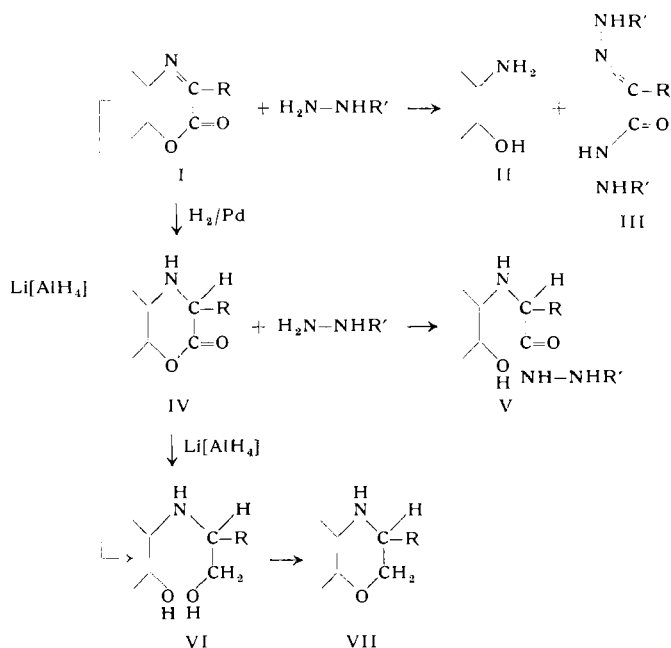
E. BIEKERT (mit D. HOFFMANN), München: Eine neue Umsetzung von Aminophenolen und Aminoalkoholen mit Ketocarbonyl-Verbindungen.

o-Aminophenole kondensieren in hohen Ausbeuten mit  $\alpha$ -Keto-carbonsäureestern zu 5,6-Benzo-2-oxo-1,4-oxazin-Derivaten (I).



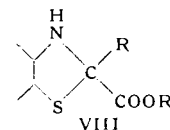
Alle untersuchten substituierten o-Aminophenole geben diese Reaktion selbst bei sehr starker sterischer Hinderung der o-Aminophenol-Komponente (Ausbeuten 80 bis 90 %). Auch 1,2-Aminoalkohole der cycloaliphatischen und der aliphatischen Reihe kondensieren, teilweise unter heftiger exothermer Reaktion, nach diesem Schema. Bei den Kondensationsprodukten mit Oxallessigester ( $\text{R}_1 = -\text{CH}_2-\text{COOR}$ ) und Acetyl-brenztraubensäureester ( $\text{R}_1 = -\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ ) wurden tautomere Morpholin-Strukturen diskutiert.

Mit Hydrazin ( $\text{R}' = \text{H}$ ) und Phenylhydrazin ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) läßt sich das Oxazinon-System aufspalten. Dabei bilden sich in 80 bis 90proz. Ausbeute die Aminophenol- bzw. Aminoalkoholkomponenten (II) zurück. Der  $\alpha$ -Ketoester wird in das entsprechende Hydrazon-hydrazid (III) übergeführt. Die Hydrazin-Spaltung gibt die Möglichkeit, die Kondensationsreaktion zur Trennung von isomeren o-Aminophenolen zu verwenden. Nach Hydrierung der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung (IV) führt die Hydrazin-Spaltung zu N-substituierten  $\alpha$ -Aminosäure-hydraziden V.



Mit  $\text{Li[AlH}_4\text{]}$  wird unter gleichzeitiger Hydrierung der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung der Lacton-Ring reaktiv geöffnet; die dabei erhaltenen N-substituierten Aminoalkohole (VI) lassen sich durch Säuren in die Morpholin-Derivate (VII) überführen.

Bei der Umsetzung von o-Aminothio-phenol mit  $\alpha$ -Ketosäureestern bilden sich, ebenfalls in hohen Ausbeuten, entspr. Thiazolin-2-carbonsäureester (VIII).



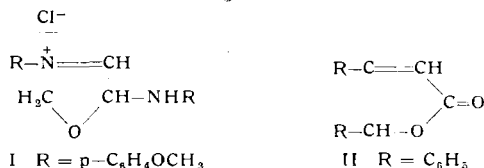
RICHARD MEIER und R. HELD, Freiburg/Brs.: Synthesen von Ninhydrin.

Es wurden drei neue Synthesen für Ninhydrin mitgeteilt. Die erste geht vom 1,3-Diketohydrinden aus, das mit salpetriger Säure in bekannter Weise in die 2-Isonitroso-Verbindung übergeführt wird. Da eine Verseifung dieses Oxims nicht möglich ist, wurde es zum entspr. Amin reduziert, das bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure in 60-proz. Ausbeute Ninhydrin liefert. Ausgehend vom Inden wurde eine verbesserte Synthese von  $\beta$ -Hydrindon mitgeteilt. Dieses läßt sich durch Nitrosierung in das 1,3-Dioxim überführen, das mit HCl-Formalin 40 % Ninhydrin gibt. Eine Bromierung des  $\beta$ -Hydrindons führt zum 1,1,3,3-Tetrabrom- $\beta$ -hydrindon, das mit verd. Schwefelsäure in 73-proz. Ausbeute zum Ninhydrin verseift wird.  $\alpha$ -Hydrindon ergibt bei der Nitrosierung und

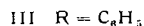
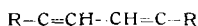
Verseifung 1,2-Diketohydrinden. Dieses läßt sich in der 3-Stellung weder nitrosieren noch halogenieren. Die Oxydation mit Selen-dioxyd in Dioxan ergibt mit 40-proz. Ausbeute Ninhydrin.

H. FIESELMANN, Erlangen: *Reaktionen des Glyoxalsulfats*.

Die aus Glyoxalsulfat leicht erhältlichen Acetale liefern beim erneuten Umsetz mit Glyoxalsulfat Tetraäther des Dioxans und Naphthodioxans. Mit aromatischen Aminen reagiert Glyoxal-Lösung entweder unter Bildung von Di-azomethinen oder Tetramin-Verbindungen. Von beiden konnte eine große Zahl gewonnen werden. Die Umsetzung von Di-(p-anisyl)-di-azomethin mit Formaldehyd ergibt je nach den Bedingungen verschiedene Heterocyklen, von denen das leicht zugängliche 3-p-Anisyl-5-p-anisylaminoxazoliniumchlorid (I) besonders interessant ist. Es liefert ähnlich wie das Nitron M. Buschs mit verschiedenen Säureresten, wie  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , usw. schwer lösliche kristalline Niederschläge.



Bei der Kondensation von Glyoxalsulfat mit Desoxybenzoin in Eisessig bildet sich β,γ-Diphenyl-Δα,β-erotonlacton (II), während in Methanol mittels Piperidins 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoylbutadien-(1,3) (III) erhalten wird. Die Reaktion ergibt im Licht das schwer lösliche Isomere vom Fp 228 °C, im Dunkeln dagegen das leicht lösliche vom Fp 103 °C. Durch kurze Behandlung mit katalytischen Mengen Bromwasserstoffsäure in Eisessig wird ein drittes Isomeres vom Fp 126 °C erhalten. Die Kondensation war auch mit substituierten Desoxybenzoinen und Acenaphthenon möglich.

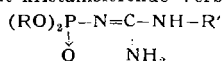


R. GOMPPER, Stuttgart: *Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen in der heterocyclischen Reihe (Oxazolone, Imidazolone u. a.)*.

Die Umsetzung der Oxazolone-(2) mit metallorganischen Verbindungen führt zu α-Acyldamino-ketonen, die z. B. mit konz. Schwefelsäure in quartäre Oxazoliumsalze übergehen. Damit ist erstmals die Synthese quartärer N-Phenyl-oxazoliumsalze möglich. Sowohl die α-Acyldamino-ketone als auch die quartären Oxazoliumsalze lassen sich in Imidazole umwandeln. Während bei den Oxazolonen-(2) die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen unter Ringspaltung verlaufen, bleiben bei Imidazolonen-(2), Benzimidazolonen-(2) sowie bei Thiazolonen-(2) die Ringsysteme erhalten und es entstehen direkt die quartären Imidazolium-, Benzimidazolium- und Thiazolium-salze. Bei ungesättigten Azlactonen bestimmt hauptsächlich die Reaktionsfähigkeit der metallorganischen Verbindungen den Umsetzungsverlauf: Mit aromatischen und aliphatischen Grignard-Verbindungen entstehen unter 1,2-Addition und Ringspaltung α,β-ungesättigte α-Acyldamino-ketone, die sich mit Schwefelsäure bzw. Acetanhydrid/Schwefelsäure zu 4-Hydroxyalkyl- bzw. 4-Acetoxyalkyl-oxazolen umsetzen lassen. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kann auch eine 3,4-Addition aliphatischer Grignard-Verbindungen erreicht werden (Bildung von gesättigten Azlactonen), doch überwiegt stets die 1,2-Addition. Mit aromatischen Lithium-Verbindungen und mit einem Überschuß an aromatischen Grignard-Verbindungen werden 2-Acyldamino-allylalkohole gebildet, die auch aus den α,β-ungesättigten α-Acyldamino-ketonen gewonnen und mit Acetanhydrid/Schwefelsäure in Oxazoline übergeführt werden können. Mit aliphatischen Lithium- und mit einem Überschuß an Grignard-Verbindungen werden die Oxazoline direkt erhalten.

A. VOLLMAR und F. CRAMER, Heidelberg: *Synthese von Guanidinophosphorsäuren*.

Guanidinbasen wurden mit Chlorophosphonaten bzw. Pyrophosphaten zu Guanidinophosphonaten umgesetzt, die auch nach der Phosphit-CCl<sub>4</sub>-Methode leicht zugänglich sind. Die Produkte sind neutrale, oft gut kristallisierende Verbindungen des Typs



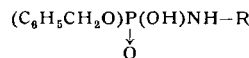
I) R = Phenyl; R' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-Tolyl, p-Chlorphenyl, p-Anisyl

II) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; R' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-Chlorphenyl

III) R = O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>; R' = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> IV) R = Iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R' = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Hydrierung der Benzyl-Derivate mit Pd/C und Triäthyl- bzw. Cyclohexylamin führt unter Entfernung beider Benzyl-Reste zu den guanidinophosphorsäuren Salzen, die sich zu entspr. Erdalkalisalzen umsetzen lassen.

Hydrogenolyse von Dibenzyl-aminophosphonaten mit Pd/C (5%) oder Raney-Ni und Basen ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>) stellt ein neues Monodebenzylierungsverfahren dar, nach dem die Cyclohexylaminsalze folgender Monobenzyl-aminophosphorsäuren gewonnen wurden:

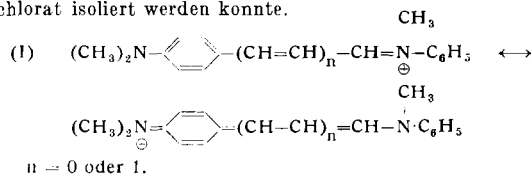


R = H, CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Phenyl, p-Tolyl.

Tribenzylphosphate werden analog zum Salz des Diesters monodebenzyliert. Tribenzylphosphat und Tri-p-brombenzylphosphat liefern beide Dibenzylphosphat, da im letzten Falle noch das Halogen reaktiv entfernt wird.

CH. JUTZ, München: *Über eine neue Synthese von Polyen-aldehyden*.

Die Vilsmeier-Reaktion, bei der formal eine Formyl-Gruppe mittels POCl<sub>3</sub> von einem disubstituierten Formamid (Formylmethylanilin) auf reaktionsfähige Aromaten und Heteroaromaten übertragen wird, führt bei Verwendung vinylhomologer Formamide (3-N-Methyl-anilinopropenal) zu ungesättigten Aldehyden. Auch hier erhält man, wie an der Reaktion von N-Methyl-anilinopropenal mit Dimethylanilin gezeigt wird, über einen reaktionsfähigen Komplex mit dem POCl<sub>3</sub> nicht sofort den Aldehyd, sondern das tiefgefärbte Salz des Methylanil-Kations (I), das als Perchlorat isoliert werden konnte.



Die alkalische Verseifung von I führt zum p-Dimethylaminozimtaldehyd (60% Ausbeute). Weitere Umsetzungen mit anderen aromatischen Komponenten wurden beschrieben.

Das Vinylogen-Prinzip wird mit Erfolg auch auf die Bouveault-Reaktion angewandt. So gibt z. B. Phenyl-Mg-bromid mit N-Methyl-anilinopropenal bis zu 80% Zimtaldehyd. Mit Zincke-aldehyd (5-N-Methyl-anilinopentadienal) wird analog 5-Phenyl-pentadienal erhalten. Allgemein lassen sich also β-Arylacroleine und 5-Arylpentadienale darstellen. Aliphatische Grignard-Verbindungen versagen bislang die Synthese.

Schließlich wird gezeigt, daß auch der vinyloge Orthoameisenester, das β-Äthoxy-acrolein-diäthylacetal nach Art der Bodroux-Tschischibabin-Reaktion z. B. mit Phenyl-Mg-bromid über Zimtaldehydacetale zum Zimtaldehyd führt.

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: *Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe: Umsetzung von Blei(II)-oxyd mit Wasser (gemeinsam mit H. Buss und G. Hierse)*.

Im ersten Abschnitt (= einige Prozent) des Gesamtumsatzes von pulverförmigem Bleioxyd mit flüssigem Wasser bei 20 °C bildet sich ein Reaktionsprodukt mit besonders auffallenden Formeigenschaften, das bisher als Bleihydroxyd = Pb(OH)<sub>2</sub> beschrieben wurde<sup>39</sup>. Systematische Untersuchung des Vorgangs ergab: Als Folge der Hydratation an der Bleioxyd-Oberfläche diffundieren Blei-Ionen in den Lösungsraum. Außerdem wird Bleioxyd durch Peptisation in die Grenzflächenzone der Bleioxyd-Körner gestreut. In dieser kristallisiert das Reaktionsprodukt unter Verbrauch echt gelöster und kolloid gelöster Bestandteile. Da es in der a- und b-Achse des hexagonalen Systems bevorzugte Wachstumsrichtungen besitzt, entsteht in der Grenzflächenzone, also konzentrisch um jedes der ursprünglichen Bleioxyd-Körner ein dichtes Kristallaggregat mit extrem planarem Habitus. Seine Bildung ist an die Mitwirkung kleiner Mengen systemfremder Stoffe (z. B. CO<sub>3</sub>-Ionen) gebunden. Es erscheint demnach als ein hochbasisches Hydroxysalz, das reinem Bleihydroxyd nahesteht. Seine Formeigenschaften sind zunächst die wichtigsten Eigenschaften, die zu seinem Nachweis dienen können. Sie entsprechen bekannten Regeln für die Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Struktur und Formeigenschaften von Hydroxysalzen zweiwertiger Metalle. Mit diesen Befunden liefert die spezielle Untersuchung Beispiele für die folgenden allgemeinen Arbeitsgebiete: a) Reaktionen fest I  $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$  fest II, b) gestörte Kristallisation (Spezialfall Somatoide), c) feste Hydroxysalze zweiwertiger Metalle, d) morphologische Analyse<sup>40</sup>.

<sup>39</sup> R. Meldau u. M. Teichmüller, Z. Elektrochem. 47, 630 [1941].

<sup>40</sup> Ausführlich demnächst in Kolloid-Z.



K. H. LIESER, Darmstadt: Über Komplexverbindungen des Silbers mit Kation und mit Anion als Koordinationszentrum.

Die Löslichkeiten von AgCl, AgBr und AgJ in Wasser und in Natriumhalogenid-Lösungen bis 2m bei 18°C wurden radiochemisch bestimmt (in Wasser: AgCl:  $8,94 \cdot 10^{-8}$ , AgBr:  $3,84 \cdot 10^{-7}$ , AgJ:  $0,8 \cdot 10^{-8}$  Mol/l). Die rechnerische Analyse der Löslichkeitskurven ergab: Die Silberhalogenide liegen zu einem kleinen Teil auch in undissoziierter Form in der Lösung vor, sind also keine starken Elektrolyte. Die Möglichkeit kolloidal gelösten Silbers wurde ausgeschlossen. An Komplexverbindungen treten auf:  $[\text{AgX}_2]^-$ ,  $[\text{AgX}_3]^{2-}$  (X = Halogen) und beim AgJ bei höheren Jod-Konzentrationen auch  $[\text{AgX}_4]^{3-}$ . Die Dissoziationskonstanten  $a_{\text{Ag}} + a_{\text{X}}^n [\text{AgX}_{n+1}]^n$  betragen: für  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$  und  $n=0$ :  $3,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $n=1$ :  $4,4 \cdot 10^{-6}$ ,  $n=2$ :  $7,8 \cdot 10^{-6}$ ; für  $\text{X}^- = \text{Br}^-$  und  $n=0$ :  $1,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $n=1$ :  $1,4 \cdot 10^{-8}$ ,  $n=2$ :  $3,8 \cdot 10^{-9}$ ; für  $\text{X}^- = \text{J}^-$  und  $n=0$ :  $1,0 \cdot 10^{-7}$ ,  $n=1$ :  $1,1 \cdot 10^{-12}$ ,  $n=2$ :  $0,8 \cdot 10^{-13}$ ,  $n=3$ :  $0,9 \cdot 10^{-12}$ .

Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den als Bodenkörper gefundenen festen Verbindungen. Die Stabilität gleichartiger Komplexverbindungen steigt vom Chlorid zum Jodid an, ein Hinweis darauf, daß nicht nur elektrostatische Kräfte eine Rolle spielen. Untersuchungen der Leitfähigkeit an Silbernitrat-Lösungen, in denen Silberjodid gelöst ist, ergaben, daß in den gelösten Verbindungen je nach der Konzentration der Silbernitrat-Lösungen 1 bzw. 2  $\text{AgNO}_3$ -Molekeln mit einer AgJ-Molekel zu einer komplexen Verbindung zusammentreten. Radiochemische Experimente zeigen die Berechtigung, diese Verbindungen als Komplexverbindungen  $[\text{JAg}_2]$  ( $\text{NO}_3$ ) bzw.  $[\text{JAg}_3]$  ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> (Anion als Koordinationszentrum) zu formulieren.

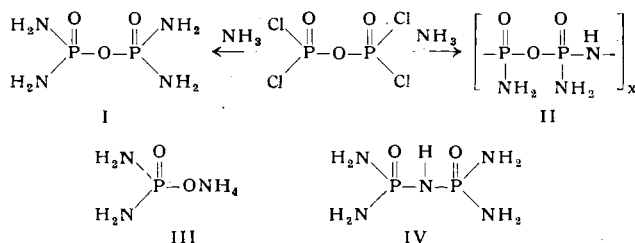
Die Untersuchung der Struktur der festen Verbindung  $[\text{Ag}_3\text{J}]$  ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> führt zur Raumgruppe Cmm 2. Die Abmessungen der rhombischen Elementarzelle sind:  $a = 16,0 \text{ \AA}$ ,  $b = 24,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,4 \text{ \AA}$ ; Dichte  $5,04 \text{ g/cm}^3$ , Zahl der Molekeln/Elementarzelle 16.

Die aus Silberhalogenid und Silbernitrat entstehenden Verbindungen sollten als Komplexverbindungen  $[\text{Ag}_{n+1}\text{X}]^{n+}$  (X = Halogen,  $n = 1$  bzw. 2) formuliert werden. Solche Komplexverbindungen mit Anionen als Koordinationszentrum bilden sich bevorzugt aus größeren einatomigen Anionen und größeren Kationen mit nicht zu hoher Ladung.

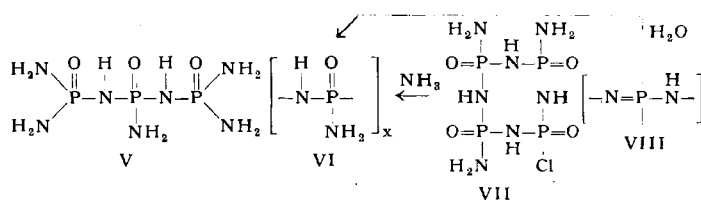
A. WEISS, Darmstadt: Zur Chemie des Nickel(II)-cyanids.

MARGOT GOEHRING, Heidelberg: Über einige Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. (Mitarbeiter K. Niedenzu und G. Ratzel).

Das Ziel der Untersuchung war es, die Amide und Imide der Sauerstoffsäuren mit Phosphor der Oxydationszahl +5 herzustellen, soweit sie noch nicht bekannt sind. Dazu wurde die Reaktion von Diphosphorsäure-tetrachlorid mit Ammoniak untersucht. Diese Umsetzung liefert das Tetramid der Diphosphorsäure (I) oder unter anderen Bedingungen eine polymere, in Wasser unlösliche Substanz, der die Formel II zukommt. Setzt man  $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$  mit  $\text{NH}_3$  bei Gegenwart einer hinreichenden Menge  $\text{H}_2\text{O}$  um, so entsteht neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure (III). Das Tetramid der Diphosphorsäure (I) ist isotyp mit dem Tetramid einer Imido-diphosphorsäure (IV), das man erhält,



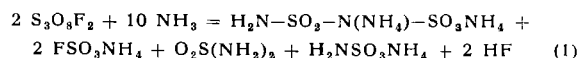
wenn man Phosphoroxxytriimid,  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ , mit HCl bei  $-60^\circ$  bis  $+10^\circ \text{C}$  kondensiert. Bei höheren Kondensationstemperaturen erhält man V und schließlich VI. Läßt man auf  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$  Phosphoroxxytrichlorid im Überschuß einwirken, so entsteht VII, das sich mit  $\text{NH}_3$  ebenfalls in VI überführen läßt.



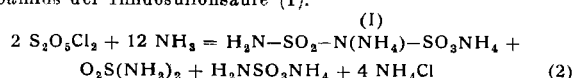
Analog den Säurechloriden  $\text{OPCl}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$  kann man die Phosphornitrilchloride,  $[\text{NPCL}_2]_n$ , mit  $\text{NH}_3$  umsetzen. Man erhält dann Amide  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$ . Unterwirft man diese Phosphornitrilamide einer Kondensationsreaktion (s. o.), so entsteht Phosphornitrilimid (VIII). Der Polymerisationsgrad dieses früher als „Phosham“ bezeichneten Stoffes ist abhängig von der Kondensationstemperatur. Unter sehr schonenden Bedingungen konnte sogar ein in Wasser lösliches „Phosham“ von niederem Polymerisationsgrad erhalten werden.

R. APPEL, Heidelberg: Über die chemische Beständigkeit des Polyschwefelsäure-Gerüsts gegen  $\text{NH}_3$ .

Beim Studium der Umsetzungen von Polyschwefelsäure-Derivaten mit Ammoniak zeigte sich, daß die S—O—S-Bindung in den Verbindungen  $\text{S}_3\text{O}_6\text{F}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{O}_2\text{S}(\text{H}_3\text{CNSO}_2)_2\text{O}$  ammonolytisch aufgespalten wird. Mit Trisulfonylfluorid verläuft die Umsetzung weitgehend nach (1):

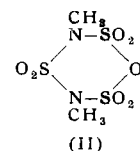


Der Reaktionsverlauf zwischen Disulfonylchlorid und  $\text{NH}_3$  ist ähnlich, die hauptsächlich beobachtete Reaktion läßt sich durch Gleichung (2) beschreiben; neben bekannten Reaktionsprodukten entsteht hierbei noch das Ammoniumsalz des bisher unbekannten Monoamids der Imidosulfonsäure (I).



Auch in dem cyclischen Dischwefelsäure-Derivat (II) ist die Sauerstoff-Brückenbindung durch die Ringbildung nicht gegen Ammonolyse stabilisiert. Ammonolyseprodukte sind Sulfamid, Dimethylsulfamid, Amidosulfonsäure und Methyl-amidosulfonsäure.

Auf Grund dieser Beobachtungen darf angenommen werden, daß ein Teil des bei der Umsetzung zwischen  $\text{SO}_3$  und  $\text{NH}_3$  gebildeten Sulfamids ebenfalls durch ammonolytische Spaltung der S—O—S-Brücken in den polymeren Molekelarten des Schwefeltrioxyds entsteht.



K. BRODERSEN, Tübingen: Quecksilber(II)-hydrazin-Verbindungen.

Quecksilber(II)-halogenide bilden mit wasserfreiem Hydrazin Anlagerungsverbindungen der Typen  $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{X}_2$  und  $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)]\text{X}_2$  (X = Cl, Br oder J). Im Gegensatz zu entsprechenden Anlagerungsverbindungen mit Ammoniak,  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$ , lassen sich die Hydrazin-Verbindungen nur aus wasserfreien, organischen Lösungsmitteln wie Äther darstellen. Nur die Chloride können rein erhalten werden. Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen an den Chloriden ist mit Sicherheit zu schließen, daß wie im freien Hydrazin bei den Anlagerungsverbindungen die  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Hydrazin-Molekel nicht in der reinen trans-Form vorliegen. In den Dihydrazin-Anlagerungsverbindungen sind isolierte Gruppen  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{NH}_2$  und in den Monohydrazin-Anlagerungsverbindungen lange Ketten  $(-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{NH}_2)_\infty$  ausgebildet.

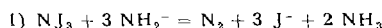
Die Substitutionsverbindung Quecksilber(II)-hydrazinochlorid,  $[\text{Hg}_2\text{N}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ , konnte aus wäßrigen Lösungen als im trockenen Zustand explosive Substanz rein dargestellt werden. IR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen unter Einschluss der aus schwerem Wasser dargestellten deuterierten Substanz,  $[\text{Hg}_2\text{N}_2\text{D}_4]\text{Cl}_2$ , führen zu einer Konstitutionsauffassung mit Hg—N-Blattstruktur und vierbindigen Stickstoff-Atomen. Zwischen den  $[\text{Hg}_2\text{N}_2\text{H}_4]$ -Schichten befinden sich Chlor-Ionen. Die beiden NH-Gruppen jeder Hydrazin-Molekel liegen in cis-Form vor. Der relativ geringe N—Cl-Abstand von 2,62 bis 3,06 Å und die Lage der NH-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 3190  $\text{cm}^{-1}$  deuten auf Wasserstoff-Brückenbindungen zu den Chlor-Ionen hin.

J. JANDER und EHRENFRIED SCHMID, Freiburg-Br.: Die Reaktion von Jodstickstoff mit Metallamiden.

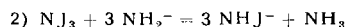
Jodstickstoff, suspendiert und teilweise gelöst in flüssigem Ammoniak, reagiert mit einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak momentan zu einer tiefroten Lösung, die sich in 1h unter Stickstoff-Entwicklung wieder entfärbt. Versetzt man die noch rote Lösung mit Ammoniumjodid, so fällt wieder Jodstickstoff aus. Ist die Lösung dagegen schon entfärbt, so fällt auf Ammoniumjodid-Zusatz kein Jodstickstoff wieder aus. Diese Versuche zeigen, daß in der roten ammonoalkalischen Lösung ein Anion des Jod-



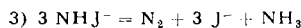
stickstoffs vorliegen muß. Quantitative Untersuchungen ergeben, daß die Gesamtreaktion streng nach der Gleichung



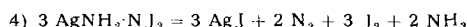
abläuft. Der Reaktionsverlauf macht die Annahme eines Anions  $\text{NHJ}^-$  notwendig, welches nach



gebildet wird und nach



zerfällt. — Die Umsetzung von Jodstickstoff mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak verläuft ebenfalls streng nach Gleichung 1). Auch die tiefrote Lösung wird beobachtet. Zusätzlich tritt hier bei Vorliegen von viel Jodstickstoff neben wenig Natriumamid eine schwarze unlösliche Verbindung auf. Diese wandelt sich jedoch bei Zugabe von mehr Natriumamid in die rote Lösung um. — Die Umsetzung zwischen Jodstickstoff und Silberamid in flüssigem Ammoniak führt zu einer schwarzen, unlöslichen Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Ag}[\text{NH}_2 \cdot \text{NJ}_3]$ , die unter flüssigem Ammoniak stabil ist und sich bei Zimmertemperatur nach der Gleichung



zersetzt. Ein Überschuß von Silberamid neben Jodstickstoff führt hier nicht zu einer roten Lösung.

Eine Vorstellung wurde entwickelt, nach welcher die Zusammensetzung des sich aus Jodstickstoff bildenden Anions von der Stärke des Basenanalogs abhängig ist.

20. Oktober 1956

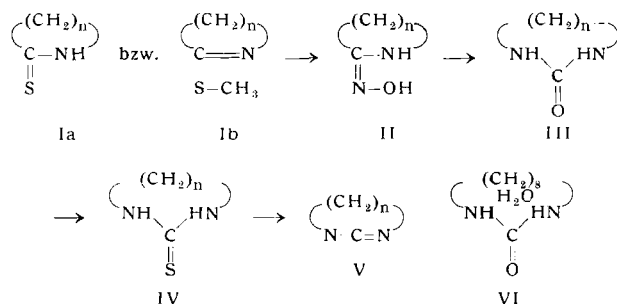
G. BRIEGLEB, Würzburg: Zwischenmolekulare Bindung und intermolekulare Mesomerie<sup>41)</sup>.

H. BEHRINGER (mit HEINZ MEIER), München: Über höhere cyclische N,N'-Alkylenharnstoffe und Thioharnstoffe und über ringgeschlossene Carbodiimide.

Als einzige experimentelle Stütze für die räumliche Winkelelung der R-N-Valenzen am Bindungssystem der Carbodiimide  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$  gelten Dipolmomentmessungen. Ein chemisch-präparativer Beitrag zur Stereochemie dieses kumulierten Systems konnte durch Beantwortung der Frage erbracht werden, wieviele Methylengruppen in einer Kette mindestens notwendig sind, um die beiden N-Atome zu überbrücken.

Zur Synthese cyclischer Carbodiimide (V) wurden Thioactame bzw. S-Methylthioactame (Ia bzw. Ib) zunächst in Lactamoxime (II, n = 3 mit 9,14) übergeführt. Letztere lassen sich mit Polyphosphorsäure in die cyclischen Harnstoffe (III, n = 4 mit 9,14) umlagern. Der N,N'-Hexamethylen-harnstoff (9-Ring) liefert beim Erhitzen wenig über seinen Schmelzpunkt ein Polymeres  $-\text{[NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6]_x$ . Als einziger Vertreter der Reihe wird der 11-gliedrige N,N'-Octamethylen-harnstoff nach dem genannten Verfahren nur mit einem Mol Wasser erhalten; dieses Hydrat ublimiert im Hochvakuum unzerlegt. Die Frage, ob hier ein „molekulares Einschlußhydrat“ (VI) vorliegt oder nicht, bedarf noch weiterer Untersuchung.

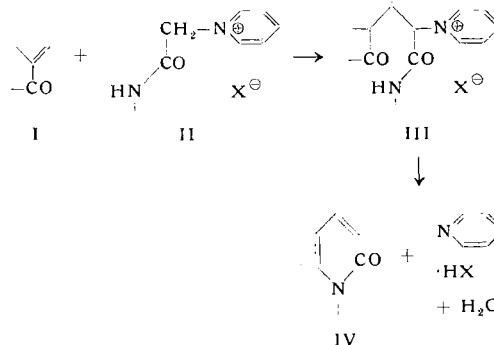
Mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  gehen die Harnstoffe in die entspr. ringförmigen Thioharnstoffe (IV, n = 4 mit 9) über; VI verliert dabei sein Wasser. Durch Anschwefeln mit  $\text{HgO}$  wurde aus IV (mit n = 6 und 7) das Hexa- und Heptamethylen-carbodiimid in Substanz rein gewonnen. Auf optischem Weg und durch Abfangen in Form des zugehörigen O-Methyl-isoharnstoffs ließ sich andererseits der Beweis erbringen, daß ein cyclisches Carbodiimid erstmals ab dem 8-Ring (V, n = 5) existenzfähig ist, was ohne Zweifel für eine Allen-Struktur der  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Gruppe spricht.



<sup>41)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

J. THESING, Darmstadt: Eine neue Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Pyridonen (nach Versuchen mit A. Müller, W. Festag und G. Riedel).

Vortr. berichtet über eine neue Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Pyridonen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen (I) (oder Mannich-Basen aus Ketonen<sup>42)</sup>) und N-Acetamido-pyridinium-chlorid bzw. dessen N-Substitutionsprodukten (II):



I und II vereinigen sich schon bei Zimmertemperatur im alkalischen Medium zu dem Michael-Additionsprodukt III, das sich durch Erhitzen zum  $\alpha$ -Pyridon IV cyclisieren läßt. Mit Hilfe dieser Methode wurden eine Reihe von 1-, 4-, 5- oder 6-Stellung-erhalten; u. a. wurden das Pyrano-pyridon V, das Benz-tetrahydro-isochinolon-(3) (VI) sowie das Nicotellin<sup>43)</sup> synthetisiert.



D. JERCHEL, Mainz: Die Säurespaltung der Formazane; ein Beitrag zur Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungsklasse<sup>44)</sup>.

Bei der Synthese von Formazanen aus Aldehyd-arylhydrazonen und diazotierten Arylaminen mußten dann, wenn die Aryl-Reste verschieden substituiert sind, zwei verschiedene Isomere entstehen. Nach Untersuchungen verschiedener Autoren sind jedoch die entstehenden Formazane identisch. Es wurde die zur Konstitutionsermittlung herangezogene, jedoch in Händen früherer Bearbeiter zu diesbezüglich unklaren Ergebnissen führende Säurespaltung bearbeitet. Hierbei stellte sich der Einfluß von bestimmten Substituenten in einem mit dem Stickstoff des Formazans verbundenen Benzol-Rest auf das bei der Reaktion entstehende Benzo-1,2,4-triazin klar heraus und ließ sich auch theoretisch begründen. Die Untersuchungen wurden auf Triphenylformazan übertragen, in dem ein N-ständiger Benzolkern mit <sup>14</sup>C markiert war. Die Ergebnisse zeigten, daß die Aktivität in den Abbauprodukten gleichmäßig verteilt ist, und somit auch gleiche Mengen der beiden verschieden isomeren Formen vorgelegen haben mußten. Erhärtet wurde dieser Befund durch die Messung der Radioaktivität des aus dem Formazan nach katalytischer Hydrierung entstandenen Amidrazons. Die Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß es sich bei den Formazanen um Gemische von ineinander äußerst leicht umwandelbaren Tautomeren handelt. Man könnte hier auch an das Vorliegen von Mesomerie denken, jedoch nur unter der bisher nicht experimentell bewiesenen Annahme, daß der im Formazan chelatartig gebundene Wasserstoff beim Übergang von einem zum anderen N-Atom entweder garnicht oder nur geringfügig seinen Platz ändert. Dann wären die beiden möglichen Formazan-Strukturen als Grenzzustände anzusehen.

W. KIRMSE, Mainz: Einige Derivate des Benzocyclobutens (mit L. Horner und K. Muth).

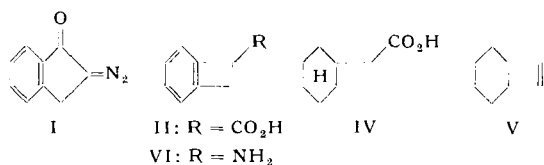
Durch Belichten von 2-Diazoindanon (I) in Tetrahydrofuran, Wasser wird Benzo-cyclobuten-carbonsäure (II) gebildet (20 bis 25 %). I ist aus 2-Oximinindanon und Chloramin zugänglich (55 bis 60 %). Entsprechend wurde das ringhomologe 2-Diazo-tetralon-(1) in die bekannte 1-Indancarbonsäure überführt (III). Die UV-Spektren von II und III sind sehr ähnlich. II liefert bei  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation Phthalsäure, bei Hydrierung mit  $\text{PtO}_2/\text{HOAc}$  die Bicyclo-octancarbonsäure IV. IV wurde aus Cyclooctatetraen über das Bicycloocten V (Vogel) durch HBr-Anlagerung und Gri-

<sup>42)</sup> Vgl. diese Ztschr. 68, 338 [1956].

<sup>43)</sup> Vgl. J. Thesing u. A. Müller, diese Ztschr. 68, 577 [1956].

<sup>44)</sup> D. Jerchel u. W. Woticky, Liebigs Ann. Chem. im Druck.

gnardierung hergestellt. Man erhielt so ein Gemisch von Stereoisomeren, während die Hydrierung  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  einheitlich verläuft. Die



IR-Spektren der beiden Säuren stimmten überein. Bei Schmidtschem Abbau mit  $\text{HN}_3$  liefert II Amino-benzocyclobuten (VI). Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und (anschließend) Alkali entsteht aus II Atropasäure (Übergang Cyclobuten  $\rightarrow$  Butadien).

H. HELLMANN und G. OPITZ, Tübingen: *Sulfone und Sulfinsäuren in der Mannich-Reaktion*.

Trotz stärkeren + F-Effekts im Vergleich zu den entspr. Ketonen, die der Mannich-Reaktion zugänglich sind, ließen sich Dibenzyl-sulfon, Diäthyl-sulfon, Äthyl-phenyl-sulfon, Methyl-phenyl-sulfon, Sulfonal, Methyl-p-tolyl-sulfon und Benzyl-phenyl-sulfon nicht in Mannich-Basen verwenden. Die Sulfone werden auch bei Variation der Bedingungen unverändert zurückgewonnen. Die Ergebnisse zeigen, daß die protonenlockernde Wirkung funktioneller Gruppen allein nicht entscheidend für das Eintreten der Mannich-Reaktion ist.

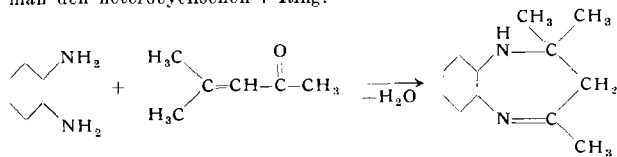
Sulfinsäuren geben nach H. Bredereck mit Formaldehyd und Ammoniak bzw. Aminen Kondensationsprodukte, nicht aber mit Formaldehyd und Dialkylaminen. Dieser Befund wurde mit Piperidin, Dicyclohexyl-amin und 1-Methylpiperazin bestätigt. Dagegen gelang die Kondensation aromatischer Sulfinsäuren mit Formaldehyd und Piperazin, 1-Carbäthoxy-piperazin und 1-(p-Nitrophenyl)-piperazin. Die beiden letzten Kondensate werden schon durch kaltes Wasser hydrolysiert, was anzeigt, daß die Stabilitätsgrenze der  $\alpha$ -Aminosulfone hier erreicht ist. Cotarnin und Hydrastinin reagieren nicht mit Sulfinsäuren. Mit den 1-substituierten Piperazinen als Amin-Komponenten gelangen normale Mannich-Reaktionen an Antipyrin bzw. Formamino-malonester.

F. CRAMER, Heidelberg: *Umlagerungen an Imidoestern*<sup>45)</sup>.

W. RIED, Frankfurt/M.: *5-, 6- und 7-Ring-Heterocyclen durch Umsetzung von o-Phenylendiamin mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen*.

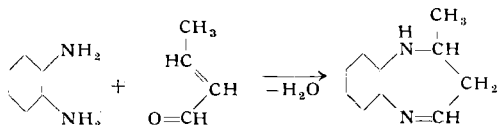
o-Phenylendiamin wurde mit Substanzen der Gruppierung  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  umgesetzt, um neue heterocyclische 7-Ringsysteme aufzubauen.

Benzal-aceton und Benzal-acetophenon addieren o-Phenylendiamin beim mehrstündigen Kochen der alkoholischen Lösung an die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Die Reaktionsprodukte sind gegen Säuren wenig stabil und zerfallen in die Ausgangsprodukte. Erhitzt man aber die Komponenten im Ölbad über 160 °C, so wird Aceton bzw. Acetophenon abgespalten und es entsteht 2-Phenyl-benzimidazol. Erhitzt man dagegen molare Mengen o-Phenylendiamin und Mesityloxyd 7 h in siedendem Xylol oder o-Phenylendiamin in einem Überschuß Mesityloxyd als Lösungsmittel 2 h, so erhält man den heterocyclischen 7-Ring.



Das 7-Ringsystem wurde aufhydriert und Derivate hergestellt (Diacetyl- bzw. Dinitroso-Verbindung).

Von ungesättigten Aldehyden wurden Acrolein, Croton- und Zimt-aldehyd mit o-Phenylendiamin umgesetzt. Die Reaktion mit Acrolein verläuft selbst unter starker Kühlung so heftig, daß nur undefinierte Polymerisationsprodukte erhalten werden. Mit Crotonaldehyd findet bereits bei Zimmertemperatur Umsetzung zu einer stark basisch reagierenden 7-Ring-Verbindung statt.

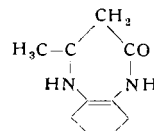


Mit Acet-aldol findet lediglich zwischen einer Amino-Gruppe und der Carbonyl-Gruppe Azomethin-Bildung statt. Mit Polyphosphorsäure konnte das Azomethin zu dem bisher unbekannten 2-Propenyl-benzimidazol umgewandelt werden.

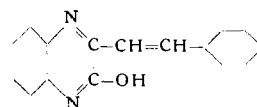
Zimt-aldehyd gibt ebenfalls bereits bei Zimmertemperatur mit o-Phenylendiamin ein ringoffenes Azomethin. Mit Benzaldehyd wird der Cinnamyliden-Rest durch den Benzal-Rest verdrängt und unter Ringschluß entsteht 2-Phenyl-benzimidazol.

Oxy-methylen-acetophenon ergibt ein ringoffenes Monokondensationsprodukt molarer Mengen Amin und Oxymethylen-Verbindung. In siedendem Eisessig oder oberhalb 200 °C wird der Acetophenon-Rest abgespalten und es entsteht Benzimidazol.

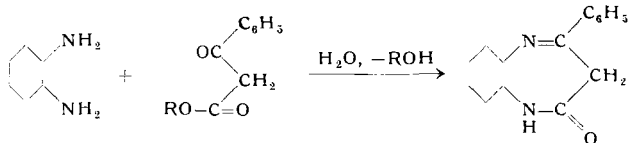
Umsetzung von Diketen mit o-Phenylendiamin führte unter heftiger Reaktion zu einer Substanz mit 7-Ringstruktur, die nach der katalytischen Hydrierung als die von W. Ried und G. Urloß<sup>46)</sup> aus o-Phenylendiamin und Crotonsäure erhaltenen Substanz identifiziert wurde.



Aus Benzal-brenztraubensäure und o-Phenylendiamin soll nach S. Bodforrs<sup>47)</sup> ein 7-Ringsystem entstehen. Nachprüfung ergab, daß sich Bodforrs geirrt hat. Erhalten wurde:

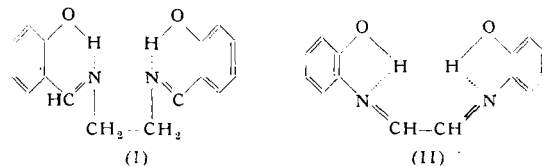


Das von Bodforrs postulierte Produkt wurde aus o-Phenylendiamin und Benzoyl-essigester erhalten:

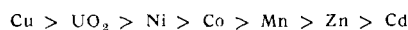


E. BAYER, Geilweilerhof: *Die spezifische Bindung von Schwermetallionen an hoch- und niedermolekulare Schiff'sche Basen*.

Durch Kondensation von o-Aminophenolen und Dialdehyden bzw. Diketonen wurden Schiff'sche Basen erhalten, die mit Kupfer-, Uran-, Nickel-, Kobalt-, Zink-, Mangan- und Kadmium-Ionen Komplexverbindungen ergeben. Während die Schiff'schen Basen aus o-Oxyaldehyden und Aminen (z. B. Disalicylal-äthylendiaminen (I)) gelblich sind, erweisen sich die Schiff'schen Basen aus o-Aminophenol und Carbonyl-Verbindungen, z. B. Glyoxal-di(o-aminophenol) (II) als farblos. Die Farbunterschiede werden auf die Wasserstoff-Brückenbindung zurückgeführt die (I) nur bei vollständig planem Bau der Molekel bildet, während bei (II) Wasserstoff-Brücken nur möglich sind, wenn die Benzolkkerne aus der Ebene herausgedreht sind.



Die Metallkomplexe von (II) enthalten, mit Ausnahme des Uran-Komplexes, je eine Molekel Wasser an der fünften und sechsten Koordinationsstelle (III). Die besonderen Löslichkeitseigenschaften des Uran-Komplexes (IV) erlauben eine selektive Abtrennung und kolorimetrische Bestimmung des Urans als violettes Dioxoglyoxal-di-(o-aminophenol)-uran. Die relativen Stabilitäten der Komplexe wurden festgestellt und die Metalle nach der Stabilität ihrer komplexen Bindung an (II) in eine Reihe der Komplexbildungsaffinität eingeordnet:



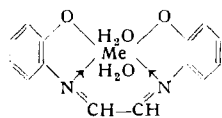
Die tief farbigen Koordinationsverbindungen von (II) sind weniger stabil als die farbschwächeren Komplexe von (I). Die tiefe Farbe dürfte auf die Entstehung eines neuen chromophoren Ring-systems bei Aufrichtung der Stickstoff-Metall-Bindung zurückzu-

<sup>45)</sup> Vgl. diese Ztschr. 68, 649 [1956].

<sup>46)</sup> Chem. Ber. 86, 1101 [1953].

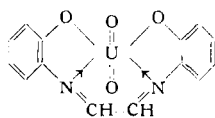
<sup>47)</sup> Liebigs. Ann. Chem. 455, 41 [1927].

führen sein. Durch sterische Hinderung dieser Bindung beim Diacetyl-di(o-aminophenol) wird die Komplexbildung unterbunden.



Me = Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Mn

(III)

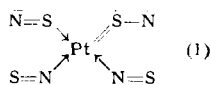


(IV)

Wird die Konjugation der beiden C=N-Gruppen in (II), (III), (IV) unterbrochen, wie z. B. beim Succindialdehyd-di(o-aminophenol), werden nur schwach farbige Metallkomplexe gebildet.

JOHANNES WEISS, Heidelberg: Über Metall-Thionitrosyl-Verbindungen.

Von M. Goehring und Mitarbeitern ist eine Gruppe von Metall-Thionitrosyl-Verbindungen entdeckt worden, die die Zusammensetzung  $[\text{Me}(\text{SN})_4]$  haben. In ihnen kann Me Fe, Co, Ni, Pd oder Pt sein. Bei den Substanzen handelt es sich den Eigenschaften nach um typische Durchdringungskomplexe. Die magnetischen Momente zeigen, daß die Nickel-Verbindung kein ungepaartes Elektron enthält, während die Kobalt-Verbindung ein freies Elektron und die Eisen-Verbindung zwei freie Elektronen besitzt. Über die Natur der Liganden, die diese bemerkenswerten Bindungsfunktionen verursachen muß, und über die räumliche Anordnung der Liganden war bisher noch nichts Sicheres bekannt. Es wurde daher zusammen mit I. Lindqvist in Uppsala eine Strukturanalyse an  $[\text{Pt}(\text{SN})_4]$  vorgenommen.  $[\text{Pt}(\text{SN})_4]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C_{2h}^2-P 2_1/c$ . Die Elementarzelle enthält 4 Molekeln. Die Dimensionen der Elementarzelle sind  $a = 8,4 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,7 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,9 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102^\circ$ . Eine dreidimensionale Fourier-Synthese ergab, daß alle Atome in einer Ebene liegen, daß als Ligand  $2 \text{ S}_2\text{N}_2$ -Gruppen vorhanden sind und daß sowohl Pt-S- wie auch Pt-N-Bindungen vorliegen. Die Bindungslängen sind sämtlich etwas kürzer als sie für Einfachbindungen zu erwarten wären. Durch den ebenen Bau ist eine Bindung über eine  $\text{dsp}^2$ -Funktion gegeben mit Metall der Oxydationszahl +2. Der Molekelbau ist durch die Formel I wiederzugeben. Diese Formel stellt nur eine mesomere Grenzform von vielen möglichen Formen dar. Die große Stabilität dieser Komplexverbindungen ist eine Folge der ungewöhnlich zahlreichen Mesomeriemöglichkeiten.



(I)

A. KNAPPWOST, Tübingen: Über den Paramagnetismus und die Mindestgröße spontan magnetisierter Bereiche des Kobalts und des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Bei der Ausscheidung des Kobalts aus übersättigten Kupfer-Kobalt-Mischkristallen mit etwa 1% Kobalt steigt die magnetische Suszeptibilität um rd. 2 Zehnerpotenzen gegenüber der des homogenen Mischkristalles an. Dieser starke Paramagnetismus rührt von spontan magnetisierten Weißschen Bezirken des Kobalts her. Die ausgeschiedenen Co-Teilchen (Cumuli) genügen, obwohl sie fest im Wirtsgitter eingeklemmt liegen, der Langevinschen Theorie. Der Beweis folgt aus der Feldstärkeunabhängigkeit der Suszeptibilität und der Gültigkeit des Curieschen Gesetzes. Aus diesem ist, wenn man das magnetische Moment eines Teilchens gleich dem Produkt aus der spontanen Magnetisierung des Kobalts  $J_{\text{sp}}$  und seinem Volumen V setzt, gemäß

$$\chi = \frac{J_{\text{sp}}^2 V}{3 k T} \quad \begin{array}{l} \chi: \text{Volumsuszeptibilität} \\ k: \text{Boltzmann-Konstante} \\ T: \text{Absolute Temperatur} \end{array}$$

das Volumen V der kleinsten, gerade eine spontane Magnetisierung zeigenden Cumuli zu berechnen. Wir erhielten nach einem Iterationsverfahren für das Mindestvolumen der Weißschen Bezirke den Wert  $(19,5 \text{ \AA})^3$ . Dabei ist vorausgesetzt, daß die Cumuli annähernd kubisch sind. Messungen des Entmagnetisierungsfaktors der Cumuli zeigen jedoch, daß diese plättchenförmig sind. Die Be-

rücksichtigung der Form der Cumuli führt noch zu einer kleinen Korrektur für den oben angegebenen Wert, der zur Zeit ermittelt wird.

Das neue Verfahren zur Bestimmung der für die Theorie des Ferromagnetismus wichtigen Mindestgröße der spontan magnetisierten Bereiche wurde auch auf das ferromagnetische  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  angewandt, bei dem früher Haul und Schoon<sup>48)</sup> die kritische Teilchengröße röntgenographisch zu 30–40 Å ermittelten. Die nach der Zylindermethode gewonnenen Suszeptibilitäten wurden in das neue  $\chi = \frac{2 H_{\text{max}} - H_s}{H_{\text{max}}^2}$ -Diagramm transponiert, das bei der Zylinder-

methode einwandfreie Extrapolationswerte für die paramagnetische Suszeptibilität liefert<sup>49)</sup>. Auch beim  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ergab sich ein hoher Paramagnetismus, der ebenfalls dadurch zu deuten ist, daß den kleinen Kriställchen die Bloch-Wände fehlen. Die Einstellung ihres Magnetisierungsvektors ist dann entsprechend einer Idee von Néel<sup>50)</sup>, durch das Wechselspiel zwischen potentieller Energie der Teilchen im Magnetfeld und der thermischen Energie mit Hilfe des Boltzmannschen e-Satzes zu beschreiben. Die Teilchen genügen also der Langevinschen Theorie. Die Mindestgröße der Weißschen Bezirke ergab sich zu 26 Å. Das magnetische Verfahren dürfte die genaueren Werte liefern.

H. GERISCHER, Stuttgart: Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoff-Abscheidung im Zusammenhang mit der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an Metallen<sup>51)</sup>.

G. MEYERHOFF, Mainz: Zur Charakterisierung osmotischer Membranen.

Es ist zweckmäßig, für osmotische Zwecke Membranen nicht allein durch ihre Permeabilität in Bezug auf das Lösungsmittel zu charakterisieren. Die drei Größen: Lösungsmittel, Gelöstes und semipermeable Membran wirken zusammen und sind daher besser als Gesamtheit zu testen. Mit einer polymolekularen Substanz, die eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweist, erhält man je nach der Durchlässigkeit der Membran bei der Messung des osmotischen Druckes verschiedene Molekulargewichte. Die Größe des mit einer bestimmten Membran gemessenen Molekulargewichtes liefert bei Verwendung einer geeigneten Testsubstanz ein relatives Maß für die Qualität einer osmotischen Membran. Das gemessene scheinbare Molekulargewicht gibt eindeutige Auskunft über die Durchlässigkeit einer Membran für das Polymere.

Mit Polystyrol III der BASF als Eichsubstanz wurden eine Reihe von Membranen in Toluol getestet. Außerdem wurde der Zahlendurchschnitt des Molekulargewichtes ebullioskopisch ermittelt, der dem osmotischen Molekulargewicht bei einer idealen semipermeablen Membran entspricht. Hieraus und aus Messungen der Verteilungskurve dieses Polystyrols wird eine Abschätzung gewonnen, welche Polymerisationsgrade die einzelnen Membranen zu permeieren vermögen.

P. DROSSBACH, München: Zur Kenntnis der Abscheidung von Titan, Thorium und Tantal durch Elektrolyse geschmolzener Salze.

JOSEPH FISCHER, G. KRAFT und WALTER SCHMIDT, Frankfurt/M.: Über eine Mißweisung der Antimon-Elektrode.

Für genauere alkalimetrische Titrationsen ist die Antimon-Elektrode ungeeignet. Das Antimon reagiert oberhalb von  $p_H 5$  mit der Titrationslösung unter Bildung eines dunkelgrauen Niederschlags auf der Elektrode. Die Schichtbildung verläuft unter Bindung von OH-Ionen, ohne daß wesentliche Mengen Sb in Lösung gehen. Der OH-Ionenverbrauch führt bei der Titration zu Überwerten, die mit der Größe der Antimon-Oberfläche zu- und mit dem Sauerstoff-Gehalt der Lösung abnehmen.

Die Schichtbildung erklärt auch die Unregelmäßigkeiten des Potentialverlaufs bei steigenden  $p_H$ -Werten und die Schwierigkeiten bei  $p_H$ -Messungen von schwach- und ungepufferten Lösungen im Bereich von  $p_H 5-8$  zu reproduzierbaren Elektrodenpotentialen zu kommen. [VB 850]

<sup>48)</sup> Z. Elektrochem. 45, 663 [1939].

<sup>49)</sup> A. Knappwost, Z. Elektrochem. 59, 561 [1955].

<sup>50)</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 228, 664 [1949].

<sup>51)</sup> Vgl. Z. physik. Chem. N. F. 8, 137 [1956].