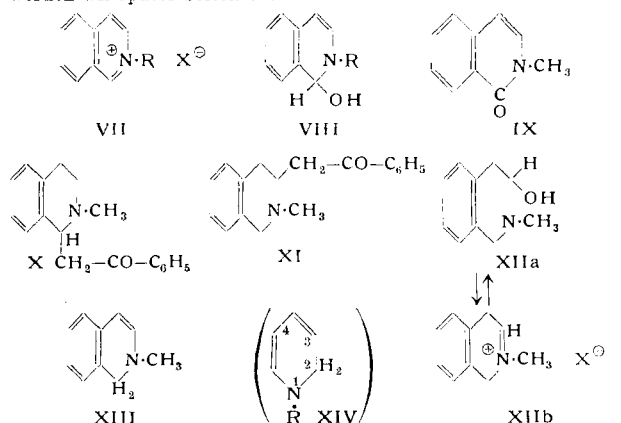


XIII⁸⁾, die bei der weiteren Verarbeitung der Lösung in das Gleichgewicht zwischen XIIa- und XIIb übergeht. Über den Übergang von XII in den Substanzen VI analoge dimere Verbindungen werden wir später berichten.



Für den Mechanismus der Hydrierung quartärer Pyridiniumsalze in alkalischer Lösung folgt entsprechend, daß zunächst auch hier die durch die Nachbarschaft des Stickstoffs und der Doppelbindungen gelockerte Hydroxy-Gruppe in III durch Wasserstoff ersetzt wird unter Bildung des unter unseren Bedingungen nicht faßbaren Zwischenprodukts XIV, das dann an der 3,4-ständigen Doppelbindung weiter hydriert wird zu der Anhydrobase IV, die schließlich in Ia bzw. Ib bzw. in VI übergeht.

Das neue Verfahren ermöglicht es, in denkbar einfacher Weise Lösungen von äußerst reaktionsfähigen Verbindungen des Typs Ia bzw. XIIa darzustellen, die sich unter mildesten Bedingungen mit beliebigen Substanzen mit genügend reaktionsfähigen Wasserstoff-Atomen kondensieren lassen. Wir sind damit beschäftigt, das Gebiet nach verschiedenen Richtungen weiter auszubauen. Das Verfahren ist u. a. auch von J. Thesing bei einer neuen Synthese der Verbindung XV verwandt worden⁹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Vereinigung von Freunden der T. H. Darmstadt danken wir für die Unterstützung der vorstehenden Arbeit.

Eingegangen am 25. April 1957 [Z 462]

⁸⁾ Sie läßt sich in diesem Falle als i.V. destillierbares Öl isolieren und ist identisch mit der von H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 32, 960 [1949] aus N-Methyl-isocholinoliniumjodid mit LiAlH₄ dargestellten Verbindung.

⁹⁾ J. Thesing, H. Ramloch, C. H. Wittersinn u. F. H. Funk, diese Ztschr. 68, 387 [1956].

Ein zweiter Schwefel-haltiger Stoff aus dem Milchsaff von Calotropis procera

Von Prof. Dr. G. HESSE und
Dipl. Chem. G. LETTENBAUER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Unter den Giftstoffen des Uschari, des zu Pfeilgiften benutzten Milchsaffes von *Calotropis procera*, ist das Uscharin ohne Zweifel der interessanteste. Es gehört zu den wenigen Steroiden, die Stickstoff enthalten, und es hat überdies Schwefel in organischer Bindung. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind beide Heteroatome in einem Thiazolin- Δ^3 -System der glykosidischen Komponente angegliedert¹⁾.

Uscharin ist mit 0,8 % auch mengenmäßig der wichtigste Giftstoff im Milchsaff, aus dem insgesamt 2,4 % Herzgifte kristallisiert werden können. Durch Papierechromatographie konnte nun im Roh-Uscharin ein Begleiter gefunden werden, dessen Menge im Milchsaff auf 14 % des Uscharins geschätzt wird (K. Mix). Zur Anreicherung eignet sich die Chromatographie an saurem Aluminiumoxyd, Akt. IV (M. Woelm, Eschwege). Da er hier, wie auf dem Papierstreifen, stets vor dem Uscharin erscheint, nennen wir ihn vorläufig „Vorusecharin“. Zur Reindarstellung ist diese Methode aber wenig geeignet. Eine gute Reinigung gelang erst durch Anwendung von Girard-Reagenz, das von T. Reichstein in die Isolierung der Herzgifte eingeführt wurde.

Sowohl Uscharin wie Vorusecharin reagieren mit Girard-Reagens T. Ersteres wird dabei jedoch gespalten, während Vorusecharin aus dem löslichen Hydrazon unverändert regeneriert werden kann. Nachdem aus einem solchen Ansatz die ersten Kristalle der neuen Substanz isoliert worden waren, gelang es in der Folge immer, sie direkt durch Animpfen der geeigneten Fraktionen aus der Tonerdssäule, die im Papierechromatogramm erkannt wurden, zu erhalten.

Das Vorusecharin bildet farblose Kristallnadeln, Fp 165 °C, $[\alpha]_D^{20}$ in Äthanol $-80,6 \pm 3,5^\circ$. Die Analyse paßt gut auf die Zusammensetzung C₃₃H₄₇O₃NS, die wir noch mit Vorbehalt angeben. Der Schwefel ist in ihm wesentlich fester gebunden als im Uscharin; Plumbit-Lösung scheidet auch beim Kochen keine Spur von Bleisulfid ab. Das UV-Spektrum läßt neben dem Butenolid-Maximum (218 m μ , log $\epsilon = 4,2$) noch ein zweites schwächeres Maximum bei 305 m μ (log $\epsilon = 2,7$) erkennen, das in der Lage einer Aldehyd-Gruppe an C₁₀ entspricht. (Strophanthidin 305 m μ , log $\epsilon = 1,4$). Die Höhe der Extinktion verlangt aber jedenfalls noch weitere Gruppen, die in diesem Bereich absorbieren. Auch die Bildung eines Oxims ist gesichert.

Eingegangen am 25. April 1957 [Z 463]

¹⁾ G. Hesse u. H. W. Gamp, Chem. Ber. 85, 933 [1952]; F. Asinger, M. Thiel u. E. Pallas, Liebigs Ann. Chem. 602, 37 [1957].

Versamlungsberichte

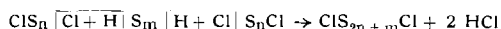
Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten in Münster/Westf.

vom 1. bis 3. April 1957

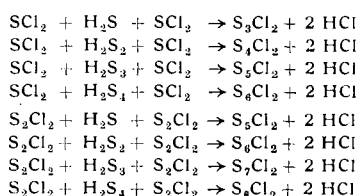
am 1. April

F. FEHÉR, Köln: Über die homologe Reihe der Chlorsulfane (gemeinsam mit Lisellore Meyer, K. Naused, S. Ristić und Helmut Weber).

Höhere Schwefel-Homologen des SCl₂ und S₂Cl₂ entstehen durch eine unter HCl-Abspaltung verlaufende Kondensation zwischen Sulfanen H₂S_m und Chlorsulfanen S_nCl₂. Diese Reaktion, die im allgemeinen zu Homologen-Gemischen führt, läßt sich durch Anwendung eines großen Überschusses an Chlorsulfan so leiten, daß direkt nahezu formelreine höhere Chlorsulfane nach



entstehen. Die Verunreinigung des Produktes ClS_{2n+m}Cl durch Weiterreaktion ist vernachlässigbar, da im wesentlichen die im großen Überschuß vorliegende Ausgangskomponente S_nCl₂ mit H₂S_m reagiert. Unter Verwendung der flüchtigen und deshalb leicht entfernbaren Komponenten SCl₂ und S₂Cl₂ wurden nach:



die Chlorsulfane S_nCl₂ mit n = 3–8 in guter Reinheit und Ausbeute synthetisiert.

Die Ramanspektren und die physikalisch-chemischen Konstanten der Produkte beweisen eindeutig ihre Individualität und zeigen, daß es sich um konstitutionell gleichartige Glieder einer homologen Reihe kettenförmiger Verbindungen handelt.

Die Stoffe wurden auch durch chemische Umsetzungen charakterisiert. Mit p-Tolylsulfonaten entstanden bekannte, bereits anderweitig dargestellte höhere Sulfide. Umsetzungen mit Hg(SCN)₂ ergaben höhere Homologe in der Reihe der Cyansulfane. Aus S₂Cl₂ und C₂H₅SH wurde Diäthylpentasulfid erhalten. Interessant ist die Synthese höherer Polythionsäuren, die durch Papierechromatographie charakterisiert werden konnten. U. a. konnte dabei die Identität des Weitzschen Hexathionats mit der von Stamm und Goehring dargestellten, von Weitz als „Pseudo-hexathionat“ bezeichneten Verbindung bewiesen werden. Weiter läßt sich das Reaktionsprinzip für die Darstellung definierter Bromsulfane S_nBr₂ sowie höherer Sulfane H₂S_n anwenden.

Sicher sind die höheren Chlorsulfane wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Handhabung präparativ gut verwendbar.

A. DORNOW, Hannover: Eine hydrierende Spaltung von C–C-Bindungen.

Einheitlich verlaufende hydrierende Spaltungen von C–C-Bindungen wurden bei mehreren Vertretern einer Körperklasse bisher nicht beobachtet. Solche Spaltungen gelingen mit Hilfe von Lithium-aluminiumhydrid.

Pseudonitrosite reagieren mit Lithium-aluminiumhydrid nicht alle im gewünschten Sinne. Bei einigen wurde sowohl die Nitroso- als auch die Nitro-Gruppe reduziert. Bei anderen wurde die Nitro-Gruppe abgespalten und die Nitro-Gruppe zur Amino-Gruppe reduziert. Dagegen wurde bei allen untersuchten aliphatischen Dinitro-Verbindungen, bei denen sich die Nitro-Gruppen an benachbarten tertiären Kohlenstoff-Atomen befanden, eine hydrierende Spaltung zwischen diesen Kohlenstoff-Atomen festgestellt. Auch disubstituierte Furoxane und Furazane konnten zwischen den Kohlenstoff-Atomen des heterocyclischen Ringes gespalten werden, außer wenn die Ring-Kohlenstoffatome am Aufbau eines chinoiden Systems beteiligt sind, wie z.B. bei Benzofuroxan.

Durch die Spaltung von C-C-Bindungen mit Lithium-aluminiumhydrid läßt sich die Lage von Doppelbindungen in bestimmten Olefinen feststellen, da Dinitro-Verbindungen durch Anlagerung von N_2O_4 an die C=C-Doppelbindung von Olefinen zu erhalten sind. Furoxane und Furazane kann man aus Dioximen von α -Diketonen gewinnen.

R. A. W. HAUL, Bonn: Oberflächendiffusion in porösen Adsorbentien.

Der Stofftransport an den Porenwänden kann besonders einfach durch Messung von Adsorptionsgeschwindigkeiten bestimmt werden¹⁾. Aus den so erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten ergibt sich unter Verwendung der Adsorptionsisotherme und des Diffusionskoeffizienten der molekularen Strömung eines nicht adsorbierbaren Gases (Helium) der Anteil der Oberflächenströmung.

Die Oberflächendiffusion von Argon wurde bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs an Preßlingen aus „Linde Silica“ untersucht²⁾. (Oberflächengröße etwa 300 m²/g; mittlerer Porenradius etwa 100 Å; Porosität 0,4 bis 0,7). Solche porösen Systeme sind besser definiert als übliche Adsorbentien wie Silicagel und Aktivkohle. Mit wachsender Belegungsichte nimmt der Oberflächendiffusionskoeffizient zu und erreicht bei der Monoschicht $\Theta = 1$ ein Maximum; z. B. bei 88,9°K für $\Theta = 0,1$, $D_s = 1,5 \cdot 10^{-6}$; $\Theta = 1$, $D_s = 4,9 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Bis $\Theta = 0,4$ fällt die Aktivierungsenergie zunächst stark ab und bleibt anschließend annähernd konstant, 550 cal/Mol entspr. 31 % der Adsorptionsenergie. Daß trotzdem der Oberflächendiffusionskoeffizient zunimmt, beruht darauf, daß die Aktivierungsentropie den Einfluß der Aktivierungsenthalpie überkompensiert.

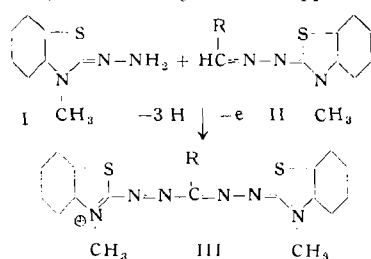
F. GLASER, Aachen: Über die Umsetzung von Nitrobenzol mit Kohlenoxyd.

(Kein Referat eingegangen)

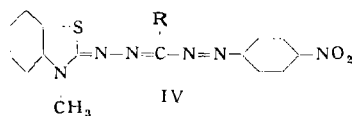
S. HÜNIG, Marburg/L.: Über Tetra-aza-pentamethin-cyanine und Dehydro-formazane.

Die Beschäftigung mit der oxydativen Kupplung heterocyclischer Hydrazone³⁾ hat es ermöglicht, eine von Besthorn 1910⁴⁾ beschriebene Farbreaktion aufzuklären.

Nach ihm erzeugt Eisen(III)-chlorid in saurer alkoholischer Lösung von II einen blauen Farbstoff unbekannter Konstitution. Die Reaktion verläuft über hydrolytisch gebildetes freies Hydrason I, welches mit überschüssiger Aldehyd-Verbindung II oxydativ zu einem Tetra-aza-pentamethin-cyanin III kuppelt.



Die Konstitution von III (R=H) wird durch die Synthese einer Leukobase aus I und Orthoameisenester bewiesen, die durch Dehydrierung glatt das Farbsalz III bildet. I kuppelt in ammoniakalischer Lösung auch mit genügend aciden Aldehydhydrazonen, wobei sich rote Dehydroformazane (bzw. Formazene) wie z. B. IV bilden.



¹⁾ R. A. W. Haul u. F. R. L. Schöning, *Naturwissenschaften* 40, 507 [1953]; P. C. Carman u. R. A. W. Haul, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A, 222, 109 [1954].

²⁾ J. T. Fourie, MSc. Thesis Univers. Pretoria 1953.

³⁾ S. Hünig, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

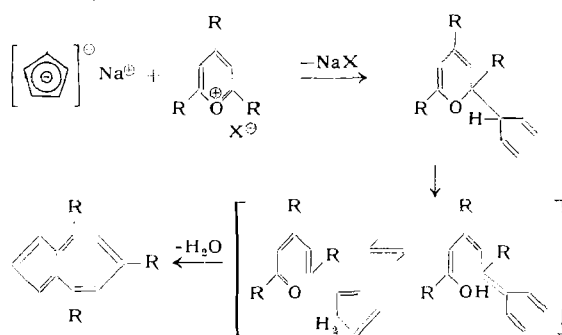
⁴⁾ E. Besthorn, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 43, 1524 [1910].

E. PFEIL, Marburg: Substantivität und Struktur bei Azo-Farbstoffen.

Zwischen der Basizität von Derivaten des Kongorots und ihrer Substantivität bestehen gewisse Beziehungen, aus denen folgt, daß beim Auffärben auf Cellulose Wasserstoff-Brücken zwischen dieser und dem Farbstoff gebildet werden. Die Bindungsenergie dieser Brücken übertrifft diejenige der Wasser-H-Brücken um etwa 3 kcal/NH₂-Gruppe. Das Haften der Farbstoffe wird aber nicht allein durch die Wasserstoff-Bindungen bewirkt, ein beträchtlicher Teil der Färbenergie wird durch Kräfte aufgebracht, welche von Farbstoff-Molekel zu Farbstoff-Molekel wirksam sind. Hierfür sprechen vor allem Veränderungen in der Lichtabsorption substantiver Farbstoffe, die beim Auffärben auf Cellulose-Folien beobachtet werden, und der bei Derivaten des α -Naphthylamins gefundene Zusammenhang zwischen Substantivität und Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums.

K. HAFNER, Marburg/L.: Über substituierte Azulene.

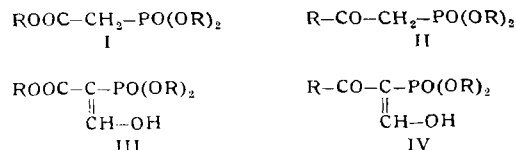
Während die früher beschriebenen Azulen-Synthesen ohne Dehydrierung⁵⁾ über Zwischenprodukte führen, die erst bei höheren Temperaturen Azulen liefern, bilden sich bei der Umsetzung von Cyclopentadien-Natrium mit Pyrylium-Salzen bereits bei Zimmertemperatur unmittelbar Azulene. Die Synthese beruht auf einer 2fachen Fulven-Kondensation des Cyclopentadiens mit dem Glutacon-dialdehyd.



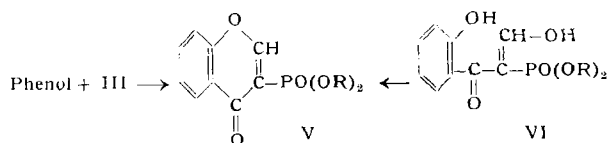
Aus trisubstituierten Pyrylium-Salzen, die leicht und mit guten Ausbeuten zugänglich sind⁶⁾, erhält man im 7-Ring substituierte Azulene in Ausbeuten, die in einigen Fällen 70 % d.Th. übersteigen. Es wurden so bisher folgende neue Azulene dargestellt: 4.6.8-Trimethyl-, 4.6.8-Triphenyl-, 4.6-Diphenyl-8-methyl-, 4.8-Dimethyl-6-äthoxy- und 2.4.6.8-Tetra-methyl-azulene. Mit Inden-Natrium gelangt man zu 1.2-Benzazulenen und mit Pyrrol-Metall-Verbindungen zu den entsprechenden 1-Aza-azulenen.

N. KREUTZKAMP, Marburg/L.: Über organische Phosphor-Verbindungen mit aktiven Methylengruppen.

Organische Phosphor-Verbindungen mit aktiven Methylengruppen sind gute Ausgangsstoffe für die Synthese heterocyclischer Phosphor-Verbindungen. Besonders geeignet sind die Ester der Phosphono-essigsäure I und β -Keto-phosphonester II, die durch Esterkondensation mit Ameisensäureestern glatt in die entsprechenden Oxy-methylen-Verbindungen III und IV übergehen. Oxy-



methylen-phosphonoessigester III wurde mit Phenol zu Chromon-phosphonester V umgesetzt, der auch durch Wasserabspaltung aus der Oxy-methylen-Verbindung des o-Oxy-acetophenon-phosphonesters VI zugänglich ist.

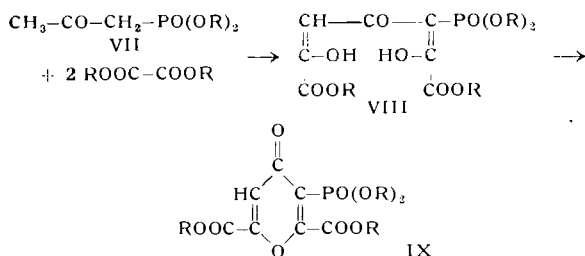


Auch die Kondensationsprodukte von Oxalester mit Phosphonestern, die aktive Methylengruppen besitzen, ergeben leicht

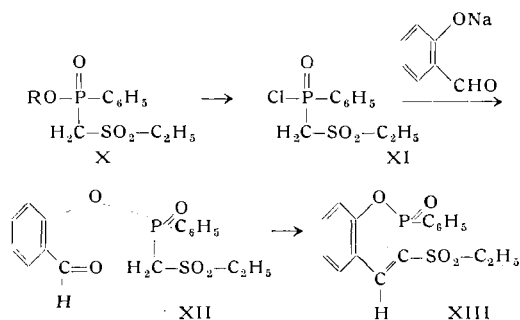
⁵⁾ K. Ziegler, K. Hafner, diese Ztschr. 67, 301 [1955].

⁶⁾ O. Diels, K. Alder, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 60, 721 [1927].

heterocyclische Phosphonester. Aceton-phosphonester VII geht dabei über VIII in den Phosphonester des Chelidonsäure-esters (IX) über.



Ester heterocyclischer Phosphon- oder Phosphin-säuren, bei denen die phosphor-haltige Gruppe Bestandteil des Ringes ist, sind schwieriger zugänglich. Durch Oxydation von Phenyl-(äthylthio-methyl)-phosphinsäure-ester mit Persäure wurde der Sulfonyl-phosphinsäure-ester X dargestellt, der ebenfalls eine reaktionsfähige Methylen-Gruppe besitzt. Das aus dem Ester über die freie Säure synthetisierte Säurechlorid XI wurde mit dem Phenolat des Salicylaldehyds zu XII umgesetzt und daraus durch Wasserabspaltung der ringförmige Phosphinsäureester XIII erhalten.

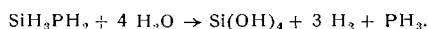


Die dargestellten Verbindungen besitzen z.T. insektizide Eigenschaften.

G. FRITZ, Marburg/L.: *Reaktionen des Silylphosphins*.

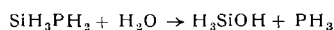
Es wird die Zersetzung des SiH_3PH_2 durch verdünnte Laugen und Säuren, durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOC}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$, sowie durch flüssiges NH_3 untersucht.

Die Hydrolyse mit verdünnter NaOH verläuft nach



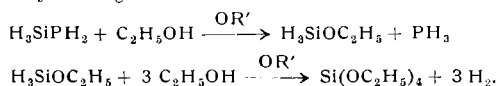
Je nach den Versuchsbedingungen kann dabei als Zwischenprodukt SiH_4 auftreten.

Bei der sauren Hydrolyse des SiH_3PH_2 entstehen Wasserstoff, SiH_4 , PH_3 und weiße feste Siliciumoxyhydride. Die schnell verlaufende Hydrolyse setzt an der Si--P -Bindung des Silylphosphins ein, die primär nach



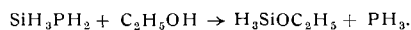
gespalten wird. SiH_3OH vermag unter den gegebenen Versuchsbedingungen unter Bildung von H_2 , Siliciumoxyhydriden und SiH_4 zu disproportionieren.

Wasserfreies Äthanol mit NaOC_2H_5 zersetzt SiH_3PH_2 bereits bei -80°C , wobei H_2 und PH_3 im Verhältnis 1:3 gebildet werden. Die Alkoholyse erfolgt nach



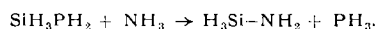
Mit HCl -Gas gesättigtes Äthanol spaltet SiH_3PH_2 in H_2 , PH_3 , geringe Mengen SiH_4 und in SiH -haltige Polykieselsäureester.

Bei -80°C liefert die Reaktion an gasförmigen Produkten fast reines PH_3 nach

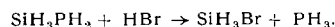


Bei anschließendem Erwärmen auf Zimmertemperatur entwickelt sich Wasserstoff mit geringen Mengen SiH_4 entsprechend $\text{H}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_2$, Spuren SiH_4 , SiH -haltige Polykieselsäureester. Das intermediäre Auftreten des $\text{H}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ ist durch die gleiche Reaktion von H_3SiCl mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und HCl -Gas sichergestellt.

SiH_3PH_2 wird durch flüssiges Ammoniak unter Bildung von PH_3 , SiH_4 und fester weißer Silicium-Stickstoff-Verbindungen zersetzt. Die Ammonolyse beginnt mit der Spaltung der Si--P -Bindung nach



Mit HBr bildet SiH_3PH_2 kein beständiges Additionsprodukt, sondern wird bereits bei -80°C gespalten nach



E. U. FRANK und FRIEDRICH MEYER, Göttingen: *Abnorme spezifische Wärme und Assoziation des gasförmigen Fluorwasserstoffs* (vorgetragen von E. U. Frank).

In einem mit hochfrequentem Wechselstrom beheizten Strömungskalorimeter wurde die spezifische Wärme von Fluorwasserstoffgas zwischen -20 und $+100^\circ\text{C}$ und zwischen 110 und 720 Torr gemessen. Isobaren wie Isothermen der spezifischen Wärme zeigen steile Maxima, deren Extremwerte 210 bis 280 eal/grad für 20 g ($=M(\text{HF})$), d. h. das 30- bis 40-fache der Normalwerte für monomeres Gas erreichen. Sie treten etwa 20°C oberhalb der dem jeweiligen Druck entsprechenden Kondensationstemperatur auf.

Die Ursache der extremen spezifischen Wärme ist die starke Änderung der Polymerisation des Fluorwasserstoffs in kleinen Temperatur- bzw. Druckbereichen. Die Meßwerte lassen sich berechnen, wenn angenommen wird, daß die Assoziation zu Ketten in fortlaufend wiederholbaren Schritten geschieht und daß zusätzlich Polymerisationsgrade um 6, etwa durch Ringbildung, bevorzugt sind. Für die Anlagerung einer HF -Molekel errechnet man eine mittlere Anlagerungsenthalpie von $-6,7$ kcal/mol und eine Anlagerungsentropie von -39 cal/mol-grad (bezogen auf Torr). Die Ringschlußentropie beträgt -4 cal/mol-grad. Nach diesem Modell liegt Fluorwasserstoff z. B. bei 26°C und 500 Torr im Gas zu 60% in Form von Monomeren und zu 10 bzw. 30% eingebaut in Ketten bzw. Ringe vor. Bei konstantem Druck sinkt der Quotient Ringanteil/Kettenanteil mit steigender Temperatur.

S. PETER, Hannover: *Zur Methodik genauer Viscositätsmessungen mit Kapillarviscosimetern*.

Verschiedene übliche Ausführungsformen des Kapillarviscosimeters, und zwar ein modifiziertes Ostwald-Viscosimeter mit zwei in gleicher Höhe befindlichen kugelförmigen Gefäßen sowie das Freifluß-Viscosimeter nach Ubbelohde, wurden hinsichtlich Meßgenauigkeit und systematischer Fehler eingehender untersucht. Für das Strömen einer Newtonschen Flüssigkeit durch eine Kapillare gilt die durch das Zusatzglied für die kinetische Energie nach Hagenbach erweiterte Hagen-Poiseuille-Gleichung nur bei Schergeschwindigkeiten, die größer als 5000 sec^{-1} sind. Bei kleineren Schergeschwindigkeiten geht die Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme nicht gegen null, sondern strebt einem endlichen Grenzwert zu. Bei Nichtbeachtung des Phänomens können aus den Meßdaten in dem Sinne falsche Schlüsse gezogen werden, daß der betreffenden Flüssigkeit Nicht-Newtonsches Fließverhalten zugeschrieben wird. Weiterhin wurde der Asymmetrie-Effekt näher studiert. Die für die beiden Strömungsrichtungen erhaltenen Viscositätswerte weichen bei kleinen Schergeschwindigkeiten zunehmend von einander ab, während das arithmetische Mittel aus rechts-links- und links-rechts-Strömungen den richtigen Wert ergibt. Wird bei der Herstellung von Viscosimetern und der Justierung der Kapillarachse im Schwerfeld nicht äußerst sorgfältig vorgegangen, so kann der Effekt einige Prozent des gemessenen Wertes ausmachen. Bei Freifluß-Viscosimetern kann der Fehler experimentell nicht eliminiert werden. Weiterhin wurde der Einfluß der Oberflächenspannung auf die Messung, ausgehend von der Laplaceschen Beziehung, exakt durchgerechnet. Außer der Oberflächenspannung muß auch noch der sich im Laufe der Messung ändernde hydrostatische Druck (Meyer-van der Wyk-Korrektur) berücksichtigt werden.

Es wurde darauf hingewiesen, daß der Eichfaktor für Kapillarviscosimeter gemäß der Hagen-Poiseuille-Gleichung entgegen der häufig in der Literatur vertretenen Ansicht nicht temperaturabhängig ist.

H.-H. PERKAMPUS, Hannover: *Absorptionsspektren dünner Filme aromatischer Kohlenwasserstoffe*.

Für die Untersuchung der UV-Absorptionsspektren fester aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde eine Küvette entwickelt, die die Herstellung dünner Filme auf einer mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff gekühlten Quarzplatte im Hochvakuum ermöglichte. Die Dicke konnte nach Auflösen der Filme in Methanol oder Benzol spektralphotometrisch bestimmt werden und lag zwischen 400 und 1500 \AA .

Bei den linearen Aromaten zeigt das Absorptionsspektrum des dünnen Filmes folgende Veränderungen gegenüber dem Lösungsspektrum:

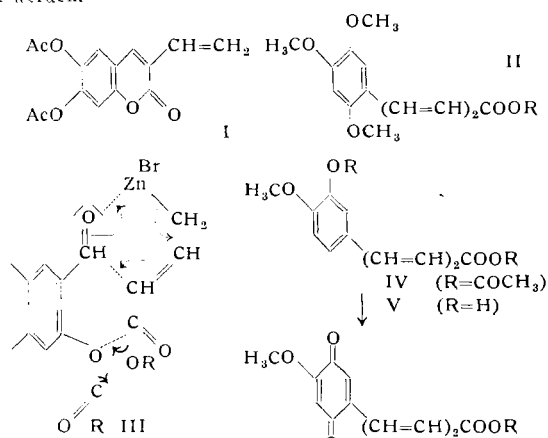
1. Eine starke bathochrome Verschiebung der p-Banden, die in der Reihenfolge Naphthalin bis Tetracen von -1000 bis -2220 cm^{-1} zunimmt.

2. Die intensivste UV-Absorptionsbande — die β -Bande — wird in der gleichen Reihenfolge außerordentlich geschwächt (im Tetracen verschwindet sie völlig).

Beide Effekte gehen parallel. Die Absorptionsspektren nicht linearer Aromaten zeigen die Intensitätserniedrigung der β -Bande nicht. Daraus folgt, daß diese starke Veränderung des Absorptionsspektrums auf die lineare Gestalt zurückzuführen ist. Eine Erklärung läßt sich auf Grund von Dispersionskräften geben, die mit steigender Anisotropie der Übergangsmomente zunehmen und eine Zusammenlagerung der linearen Aromaten in der Längsrichtung begünstigen, d. h. in der Richtung in der das Übergangsmoment der β -Bande liegt. Die Wechselwirkungsenergie der Dispersionskräfte ergibt eine Erniedrigung der Anregungsenergie, die auf Grund der bathochromen Verschiebung der p-Banden in der oben genannten Reihenfolge von 2,8 kcal/Mol auf 6,5 kcal/Mol anwächst.

F. BOHLMANN, Braunschweig: Reformatzky-Reaktionen an substituierten Benzaldehyden.

Während 2.4.5-Triacetoxy-benzaldehyd in 60proz. Ausbeute mit Bromerotonester und Zink das Coumarin-Derivat I liefert, gibt 2.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd in 90proz. Ausbeute den Ester II. Der Substituenteneinfluß auf die Reformatzky-Reaktion wird daher systematisch untersucht. Nur o-Acyloxy-Gruppen führen zu anomalen Reaktionsprodukten. Der Mechanismus dürfte entsprechend dem Schema III am besten wiedergegeben sein. Das Ziel der Untersuchungen, den wesentlichen Teilchromophor des roten Farbstoffes der Fliegenpilze darzustellen, gelang daher ausgehend vom Isovanillinacetat über den Ester IV und das Phenol V mit Fremys Radikal nach der Methode von H. J. Teuber⁷⁾. Damit konnte erstmals ein Chinon mit konjugierter ungesättigter Seitenkette erhalten werden.



A. MONDON, Kiel: Zur Synthese der aromatischen Erythrina-Alkaloide.

Daß Morphin- und Erythrina-Alkaloide in der Natur wahrscheinlich durch verschiedenartige Cyclisierung aus sehr ähnlichen, vielleicht auch identischen Vorstufen gebildet werden, stützt eine interessante Beobachtung von M. Tomita⁸⁾, der Dihydro-erysodin in *Cocculus laurifolius* auffand; die Familie der Menispermaceen vermag daher Alkaloide beider Strukturen aufzubauen.

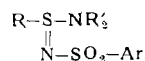
Bei der Synthese des 15.16-Dimethoxy-erythrins⁹⁾ sind in der Cyclisierungsstufe katalytische Mengen Säure ausreichend, um das tetracyclische Ringsystem in hoher Ausbeute zu erhalten. Das durch Entmethylierung leicht zugängliche 15.16-Dioxy-erythrin zeigt eine ziemlich starke Curare-Wirkung, wie sie den natürlichen Erythrina-Alkaloiden eigen ist.

J. GOERDELER und B. REDIES, Bonn: Über Verbindungen von Chloramin T mit Sulfenamiden.

Sulfenamide $R-S-NR_2$ treten beim Erwärmen mit Chloramin T in wäßrig-acetonischer Lösung zu neuen kristallisierten Verbindungen zusammen. Wesentlich rascher gelingen gleichartige Um-

setzungen mit Sulfenylamidinen $R-S-N=C-NH_2$ und den ähnlich gebauten Sulfenyl-Verbindungen von Isoharnstoffen, Isothioharnstoffen und Guanidinen. Der Sulfenyl-Rest ist hierbei weitgehend variabel (verwendet wurden Verbindungen mit $R=CH_3$, C_6H_5 , $p-NO_2-C_6H_4$). Auf Grund von Abbauersuchen, der Nicht-

oxydierbarkeit und von Analogien mit Thioäthern wird den Verbindungen folgende Struktur mit 4-bindigem Schwefel zuerteilt:



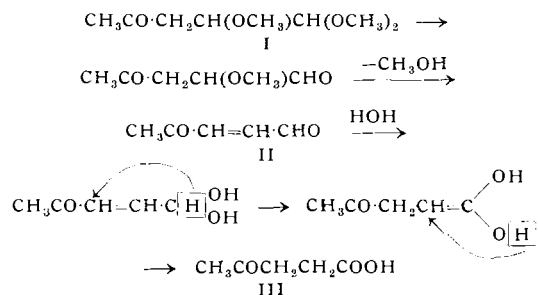
Es handelt sich hiernach also um Derivate der Sulfinsäure-amidimide („Sulfenamide“).

am 2. April 1957

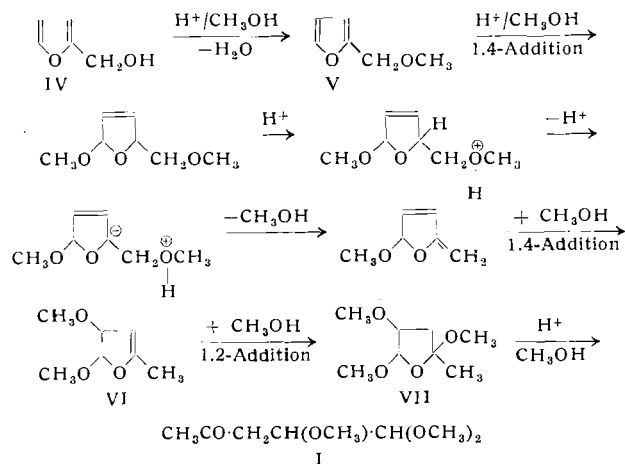
L. BIRKOFER und R. DUTZ, Köln: Untersuchungen über die Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen.

Das aus Furfurylalkohol mit methanolischer Salzsäure entstehende Acetal, früher¹⁰⁾ als 8-Methoxy-lävulin-aldehyd-acetal bezeichnet, hat nach neueren Untersuchungen¹¹⁾ die Methoxy-Gruppe nicht in δ -, sondern in α - oder β -Stellung.

Wir konnten durch Spaltung des Acetals den freien Aldehyd erhalten und zu einer Methoxy-lävulinsäure dehydrieren, die sich mit Diazomethan in einen Ester überführen ließ, der mit α -Methoxylävulinsäure-methylester identisch war, wodurch die α -Stellung der Methoxy-Gruppe beim Acetal (I) bewiesen ist. Die Überführung des α -Methoxylävulin-aldehyds in Lävulinsäure III verläuft über β -Acetyl-acrolein II, das wir als Zwischenprodukt isolieren konnten.



Bei der Bildung von I aus Furfurylalkohol IV konnten Furfurylmethyläther V, 4.5-Dimethoxy-4.5-dihydrosilvan VI und 2.4.5-Trimethoxy-tetrahydrosilvan VII isoliert werden. Hieraus ist auf folgenden Reaktionsweg zu schließen:



F. KORTE, H. WEITKAMP und H. G. SCHICKE, Bonn: Umwandlung von Purinen ¹⁴C und Pteridinen ¹⁴C in Mikroorganismen.

Isoxanthopterin-carbonsäure 8a ¹⁴C und Xanthopterin 8a ¹⁴C werden von *Streptococcus faecalis* R. *Pichia membranifaciens* und *Candida albicans* aufgenommen. Nach oxydativem Abbau läßt sich chromatographisch die unter diesen Bedingungen aus Folsäure entstehende Pteridincarbonsäure finden. Die Umwandlungsrate ist bei Isoxanthopterin-carbonsäure etwa 4mal größer als bei Xanthopterin. Daneben werden zwei weitere Umwandlungsprodukte erhalten, von denen sich das eine chromatographisch wie Uracil verhält. Die angebotenen Pteridine werden zu weniger als 0,1% aufgenommen, Guanin 4 ¹⁴C und Xanthin 4 ¹⁴C zu etwa 40–90%. Beide Purine werden in Adenin umgewandelt, Hypoxanthin konnte nicht nachgewiesen werden. Sowohl bei der Aufnahme als auch bei der Umwandlung der untersuchten Substanzen lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den Hefen und dem Bakterien Stamm nachweisen.

¹⁰⁾ R. Pummerer u. W. Gump, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 999 [1923]; R. Pummerer, O. Guyot u. L. Birkhofer, ebenda 68, 480 [1935].

¹¹⁾ N. Clauson-Kaas u. J. T. Nielsen, Acta chem. scand. 9, 475 [1955].

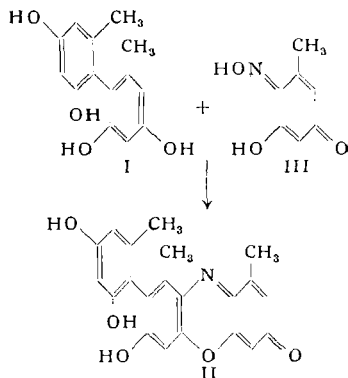
⁷⁾ Chem. Ber. 85, 95 [1952]; 86, 1036 [1953]; 87, 1236 [1954].

⁸⁾ Vgl. V. Pretog, diese Ztschr. 69, 33 [1957].

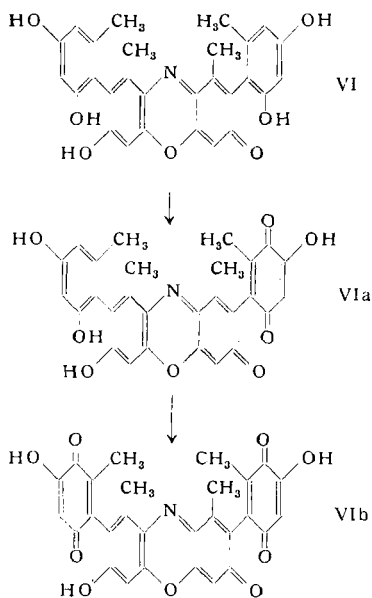
⁹⁾ A. Mondon, diese Ztschr. 68, 578 [1956].

II. M. MUSSO, Göttingen: Zur Konstitution der Orcein-Farbstoffe.

Nachdem die verteilungschromatographische Trennung des Orceins 12 definierte Farbstoffe ergeben hatte, und die Konstitution von sechs der sieben Hauptkomponenten ermittelt werden konnte¹²), wurde nun die Konstitution des α -Oxy-orceins (II) durch eindeutige Synthese bewiesen: Orcein-dimethyläther wird mit Jod und Bleioxyd in Äther zu Jodorein-dimethyläther umgesetzt, der nach Ullmann mit Kupferpulver bei 200 °C und anschließender Äther-Spaltung mit Pyridiniumchlorid nach Prey Tetra-hydroxy-ditolyl I liefert. Kondensation mit Hydroxy-toluchinon-monoxim III führt in 75 Proz. Schwefelsäure bei 80 °C zu II.



Ferner wurde die Entstehung der NebenkompONENTEN VIa und VIb aus γ -Oxy-orcein VI durch Luft und Alkali untersucht. Aus den Spektren, der Molekulargewichtsbestimmung und der katalytischen Hydrierung dieser Verbindung wird gezeigt, daß dabei zunächst einer und dann der zweite seitenständige Orcein-Rest am Grundgerüst zu Hydroxytoluchinon-Resten oxidiert wird. (Die cis-Stellung dieser Reste in den Formeln ist willkürlich).



H. KELLER, Aachen: Darstellung einiger Peptide mit Hilfe thermischer Kondensation.

Glutaminsäure wird durch Wärmezufuhr zu ihrem inneren Lactam der 2-Oxo-pyrrolidon-5-carbonsäure umgewandelt. Der flüssigen Schmelze wird eine Aminosäure zugefügt, die bei der bestehenden Temperatur von etwa 150 °C unter Wasser-Abspaltung die entsprechende Pyrolidoncarbonyl-Verbindung eingeht. Anschließend wäßrige alkalische Hydrolyse spaltet den Pyrolidon-Ring auf, so daß ein α -Glutamylpeptid als Na-Salz freigesetzt wird. Räumisierung kann durch vorsichtige Temperaturführung vermieden werden. Mit Hilfe eines Ionenaustauschers werden die freien Peptide gewonnen.

Zur Identifizierung der durch thermische Kondensationen gewonnenen Peptide wurden die entsprechenden DNP-Derivate nach Sanger hergestellt und mit DNP-Peptiden verglichen, die nach bekannten Verfahren hergestellt waren. Mit Hilfe der beschriebenen Methode konnten hergestellt werden die α -Glutamylverbindungen

¹²) H. Musso, H.-G. Matthies, H. Becken u. H. Krämer, diese Ztschr. 69, 178 [1957].

von Glycin, Alanin, β -Alanin, Phenylalanin, Valin, γ -Aminobuttersäure, Isoleucin, Glutaminsäure (durch Umsatz mit dem Mononatriumsalz der Glutaminsäure), Asparaginsäure und Methionin. Die Methode versagte bei den entsprechenden Produkten von Leucin, Serin, Threonin, Tyrosin, Cystin und Tryptophan. Naturgemäß kann diese Methode für basische Aminosäuren nicht angewandt werden.

Da die einzelnen Zwischenstufen nicht isoliert werden müssen, stellt diese Methode das einfachste bisher bekannte Verfahren zur Darstellung von α -Glutamylpeptiden dar.

U. WANNAGAT, Aachen: Zur Konstitution der Sulfoperamidsäure.

Die aus Hydroxylammonium-Salzen und Chlorsulfonsäure leicht darstellbare Verbindung NH_3SO_4 wurde vom Entdecker und auch später ihrer oxydierenden Eigenschaften wegen als Amid der Peroxymonoschwefelsäure („Sulfoperamidsäure“) angesehen. Sie vermag jedoch nicht, wie andere Derivate von Peroxyschwefel-Verbindungen, in Gegenwart von konz. Schwefelsäure TiO^{2+} in $\text{Ti}(\text{O}_2)^{2+}$ zu überführen oder Br^- zu Br_2 zu oxydieren und reagiert mit HNO_2 oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ unter N_2O , nicht aber unter N_2 -Entwicklung. In ätherischer Suspension setzt sie sich mit CH_3N_2 zu $(\text{CH}_3)_2\text{NOSO}_3$ um. Analog wird das $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{BF}_3$ mit CH_3N_2 zu $(\text{CH}_3)_3\text{NOBF}_3$ umgesetzt, dessen Konstitution danach $\text{H}_3\text{N}^+(\text{O})\text{BF}_3^-(\text{O})$ sein muß. Für das Vorliegen der „Sulfoperamidsäure“ als Oxyammonium-O-trioxosulfat $\text{H}_3\text{N}^+(\text{O})\text{OSO}_3^-(\text{O})$ sprechen ferner das IR-Spektrum (NH_3^+ -Valenzbande bei 3000 cm^{-1} , NH_3^+ -Deformationsbanden zwischen 1500 und 1600 cm^{-1}) und SO_3 -Übertragungsreaktionen.

II. HAHN und CH. de LORENT, Kiel: Über ternäre Oxyde, Sulfide, und Selenide des Chroms mit einwertigem Kupfer und Silber (vorgetragen von H. Hahn).

Durch Umsetzen von Cr_2O_3 mit Silberpulver im Sauerstoff-Strom bei 650 °C wurde die Verbindung AgCrO_2 ¹³), durch Umsetzen entsprechender binärer Chalkogenide in evakuierten Quarzbömbchen bei Temperaturen von 800–1000 °C wurden die Verbindungen CuCrS_2 , AgCrS_2 und AgCrSe_2 hergestellt und röntgenographisch untersucht. AgCrO_2 kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch, Raumgruppe D_{3d}^5 -R 3 m, im NaHF_2 -Typ wie das bereits bekannte CuCrO_2 . CuCrS_2 , AgCrS_2 , CuCrSe_2 und AgCrSe_2 kristallisieren ebenfalls hexagonal-rhomboedrisch, jedoch in der Raumgruppe C_{3v}^2 -R 3 m. Die Thio-Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Struktur von den Selen-Verbindungen durch eine andere Schichtung der Atome im Gitter. Der Wechsel in der Struktur zwischen den Oxo-Verbindungen und den Thio- und Selen-Verbindungen wird bedingt durch das koordinative Verhalten der Metallkomponenten gegenüber den Chalkogenen. Bei den Oxo-Verbindungen besetzen beide Metalle die Oktaederlücken des Sauerstoffgitters, bei den Thio- und Selen-Verbindungen behält das Chrom die gleiche Koordination, das Kupfer und Silber dagegen besetzen die Tetraeder-Lücken des Schwefel- und Selen-Gitters.

F. UMLAND und WERNER HOFFMANN, Hannover: Verteilung von Metall(II)-8-oxychinolin-Verbindungen zwischen Wasser und Chloroform (vorgetragen von F. Umland).

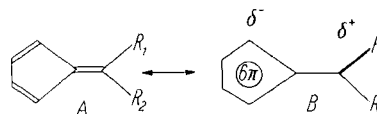
Durch polare organische Reagentien kann man das Wasser der Dihydrate der Metall(II)-oxinate $\text{MeOx}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verdrängen und extrahierbare Verbindungen erhalten¹⁴). Die Zusammensetzung der gelösten Verbindungen in der Chloroform-Phase wurde photometrisch ermittelt. Die Ergebnisse wurden präparativ und analytisch überprüft: Mit Alkoholen bilden sich die Dialkoholate $\text{MeOx}_2\cdot 2\text{ROH}$, von denen die Methyl-Verbindungen besonders stabil sind. Zink- und Cadmiumoxinat bilden mit aliphatischen Aminen ebenfalls sehr stabile Verbindungen des Typs $\text{MeOx}_2\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{RNH}_2$, bei denen nur ein Wasser des Komplexes durch Amin ersetzt ist. Mit Magnesium erhält man dagegen Verbindungen, die 3 Oxin und 1 Amin in der Molekel enthalten und als Alkylammonium-tri-8-oxychinolinatomagnesiate $\text{RNH}_3[\text{MgOx}_3]$ und $\text{R}_2\text{NH}_2[\text{MgOx}_3]$ aufgefaßt werden können. Zweiwertiges Kobalt und Mangan werden auch ohne Amin-Zusatz als Trioxinatometall(II)-Verbindungen $[\text{MeOx}_3]\text{H}$ extrahiert, die jedoch sehr oxydationsempfindlich sind und bei Luftzutritt in die neutralen Metall(III)-oxinate MeOx_3 übergehen.

Analytisch interessant ist, daß MgOx_2 gar nicht, die Alkylammonium-trioxinato-magnesiate aber quantitativ extrahierbar sind. Störende Elemente können somit durch Vorextraktion bei Abwesenheit von Aminen entfernt werden.

¹³) R. Schenck, Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids, Gothenburg 1952, Pt. 1, S. 151.

¹⁴) Vgl. diese Ztschr. 68, 704 [1956].

Kationen, die in innerkomplexer Bindung als Diäthyl-dithiocarbamate (oder als Verbindungen anderer disubstituierter Dithiocarbamate) in organischen Lösungsmitteln gelöst sind, können in manchen Fällen durch andere, in wässriger Lösung zugegebene Kationen verdrängt werden, wenn man die Phasen miteinander schüttelt. Bei p_{H} 11 (Na_2CO_3) bzw. 8,5 (NaHCO_3) und ohne Zusatz von Hilfskomplexbildnern treten folgende Verdrängungen auf (Tabelle 1).



den entsprechenden 6-Methyl-6-aryl-fulvenen, Variation des Raumbedarfs von R_2).

Sowohl die Asymmetrie der Ladungsverteilung (Dipolmomente in Benzol im Vergleich zu den durch Vektoraddition berechneten) als auch die Polarisierbarkeit (Molrefraktionen) nehmen mit wachsender Donator-Wirkung des Substituenten stark zu; an der Mesomerie im Grundzustand hat also in der Folge der p-Substituenten H, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NR}_2$ die polare Form B immer größeren Anteil. Sterische Hinderung der Mesomerie ist bei $\text{R}_2 = \text{Methyl}$ bemerkbar.

in CCl₄ vorliegen, oben die Ionen in wässriger organischer Phase während einer Schüttelung. V bedeutet stöchiometrischen Austausch springlichen Phase verbleibt. T bezeichnet einer Substanzmengen zu indirekten photoverwendet werden.

einem Übergang in einen polaren, „p-chinoiden“ Anregungszustand entspricht. Diese Hauptbande verschiebt sich in der genannten Folge der Substituenten zunehmend bathochrom; die Stabilisierung der polaren Grenzform B durch Acceptor-Gruppen wirkt sich also auf den Anregungszustand noch stärker aus als beim Grundzustand.

V I K T O R W O L F, Hamburg: Spaltung der C—N-Bindung in ungesättigten Verbindungen.

Man weiß wenig über Einfluß von Mehrfach-Bindungen auf andere Reaktionen. Die heterolytische Spaltung von Propargyl-allyl-Anilin durch Bromecyan deckte sich mit Ergebnissen von *J. von Braun*, der vorwiegend Allyl-Abspaltung fand. In der sauren, kationischen Heterolyse von Propyl-, Allyl- und Propargyl-anilin, deren Acetyl-Derivaten und deren Tosyl-Derivaten mit wasserfreiem Pyridin-hydrochlorid wurde mit Ausnahme der Acetyl-Produkte stets der Allyl-Rest leichter abgespalten als der Propargyl-Rest. Der Propyl-Rest spaltete dabei nicht ab.

In der basischen, wasserfreien Heterolyse spaltet mit Piperidin Propargyl-anilin gut, Allyl-anilin in Spuren und Propyl-anilin überhaupt nicht.

G. WILKE, Mülheim/Ruhr: *Synthesen in der Cyclododekan-Reihe**).

Metallorganische Mischkatalysatoren nach K. Ziegler und Mitarb. verwandeln α -Olefine in kunststoff-artige Polyolefine¹⁶⁾, Diolefine wie Butadien¹⁷⁾ und Isopren¹⁷⁾ in synthetischen Kautschuk. Nach H. Buterin¹⁸⁾ dimerisiert dagegen ein aus Titanester und Aluminiumtriäthyl erhaltener Katalysator Äthylen glatt zu Buten.

*) Über den Gegenstand dieses Vortrages wurde der Redaktion dieser Zeitschrift bereits am 22. Februar 1956 eine Zuschrift übermittelt, in der das wesentliche Ergebnis, nämlich die glatte cyclische Polymerisation des Butadiens zu dem Cyclododekatrien, enthalten war.

¹⁶⁾ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, diese Ztschr. 67, 426, [1955]; dort Zitate der Arbeiten von G. Natta auf diesem Gebiet, vgl. auch diese Ztschr. 68, 393 [1956].

¹⁷⁾ S. E. Horne jr., I. P. Kiehl, I. J. Shipman, V. L. Folt u. C. F. Gibbs, Ind. Engng. Chem. 48, 784 [1956]; G. Natta, Vortrag am 24. 4. 1956, Tagung GDCh-Fachgr. „Kunststoffe und Kautschuk“, Bad Nauheim, diese Ztschr. 69, 213 [1957].

¹⁸⁾ H. Martin, diese Ztschr. 68, 306 [1956].

[illegible]

Tabelle 1

Links sind die Ionen aufgetragen, die als Diäthyl-dithio-carbaminat in CCl_4 vorlagen, oben die Ionen in wässriger Phase. Hat sich die Verteilung von A und B auf die wässrige und organische Phase während einer Schütteldauer von 5 min nicht geändert, so sind die Felder der Tabelle leer gelassen. V bedeutet stöchiometrischen Austausch von A und B, so daß nur ein etwaiger Überschuß an A oder B in der ursprünglichen Phase verbleibt. T bezeichnet nur teilweise Verdrängung. Verdrängungen können bei der Analyse kleiner Substanzmengen zu indirekten photometrischen Bestimmungen und zu Trennungen verwendet werden.

H. SPECKER, Dortmund: *Extraktion von Metallhalogeniden mit Cyclohexanon.*

Für die Extraktion von Metallen aus jodid-haltigen wässrigen Lösungen hat sich Cyclohexanon sehr gut bewährt. Bereits mit geringen Jodid-Überschüssen erreicht man bei der Indium-Gallium-¹⁵⁾ oder Zink-Cadmium-Trennung hohe Trennfaktoren im Vergleich zu Äthern oder anderen Ketonen. Weitere Vorteile des Cyclohexanons liegen in der geringen Flüchtigkeit und dem geringen Preis. Interessant ist die Löslichkeit schwerlöslicher Jodide in Cyclohexanon. So löst sich z. B. Silberjodid bereits bei vierfachem molaren Überschuß von Jodid. Es kann aus neutraler, saurer oder ammoniakalischer Lösung extrahiert werden. Auch im Gebiet der totalen Mischbarkeit von Säuren mit Cyclohexanon fällt kein Silberjodid wieder aus. Das Molverhältnis Silber zu Jod in der organischen Phase ist 2:3. Damit entfällt die frühere Annahme, daß das Silber als Dijodoargentat extrahiert wird. Es liegt wahrscheinlich als 2 AgJ·KJ·3 Cyclohexanon vor. Die Löslichkeit von Bromiden und Chloriden in Cyclohexanon unterscheidet sich nicht grundlegend von der Löslichkeit dieser Verbindungen in anderen aliphatischen Ketonen. Man kann aber diese Löslichkeit für photometrische Titrationen ausnutzen. So entsteht z. B. sofort beim Zugumgießen von Lösungen von Kupfer(II)-chlorid mit Lithiumchlorid in Cyclohexanon eine intensive rote Farbe ($\epsilon_{466} \approx 1800$). Die rote Verbindung hat die Zusammensetzung LiCuCl_3 , wie durch konduktometrische und photometrische Titrationen bewiesen wurde. Wahrscheinlich enthält sie auch noch Solvens-Molekeln. Wegen der Instabilität von CuCl_2 in vielen organischen Lösungsmitteln geht man bei photometrischen Lithium-Titrationen vorteilhaft von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - oder $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen aus. Die Endpunkte sind scharf zu erkennen.

G. KRESZE, Berlin-Charlottenburg: *Zur Struktur der Fulvene.*

Für das Fulven-System wird neben anderem eine Mesomerie zwischen den Formeln A und B diskutiert.

Die Beteiligung der Formel B an Grund- und Anregungszuständen kann experimentell durch Untersuchung von Fulvenen geprüft werden, die in 6-Stellung durch verschieden starke Donatorgruppen als R, substituiert sind.

¹⁵⁾ Diese Ztschr. 68, 678 [1956].

Mit dem gleichen Kontakt hat der Vortr. früher¹⁹⁾ Butadien in ein ausschließlich nach dem 1,2-Schema aufgebautes Polybutadien übergeführt.

Weiter gelang es, einen metallorganischen Mischkatalysator zu finden, der umgekehrt wie der Titanester-Kontakt arbeitet, d. h. Äthylen in Polyäthylen, Butadien dagegen in niedrigmolekulare Verbindungen umwandelt.

Mit Hilfe dieses Katalysators läßt sich Butadien mit Ausbeuten von 80 % zu trans, trans, cis-Cyclododekatrien-(1.5.9) (Fp.—18 °C, Kp₁₁ 100—101 °C) trimerisieren. Durch Hydrierung, oxydativen Abbau und IR-Spektrum wurde der Konstitutionsbeweis erbracht.



Als Nebenprodukte wurden Vinyleyclohexen und cis, cis-Cyclooctadien-(1.5) als Dimere, Cyclohexadekatetraen und andere diesem isomere vielgliedrig-cyclische Stoffe mit Vinylseitenketten isoliert. Erstaunlicherweise ist die Trimerenfraktion frei von Isomeren mit Vinyl-Verzweigungen.

Es gelingt ohne Schwierigkeiten pro 1 Reaktionsraum mit 8 g der Titan-Verbindung bei Normaldruck und nahe Zimmertemperatur 200 g Cyclododekatrien pro Stunde herzustellen, wobei der Katalysator viele Stunden wirksam bleibt. Mit einem anderen Schwermetall als Katalysatorkomponente steigt die Ausbeute bei der Butadien-Trimerisierung sogar auf 90 %, allerdings erhält man eine Mischung zweier stereoisomerer Cyclododekatriene, aus der beim Abkühlen das trans, trans, trans-Cyclododekatrien-(1.5.9) vom Fp 34 °C auskristallisiert.



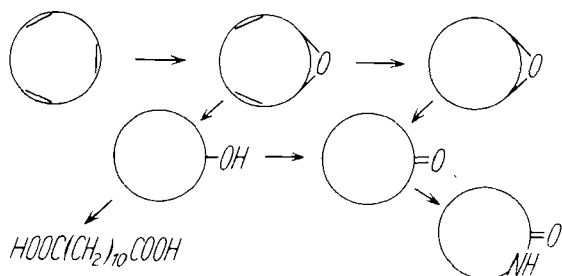
Das geschilderte Verfahren stellt die glatteste und einfachste Synthese eines Rings mit mehr als 6 Ringgliedern dar. Die somit leicht und in großen Mengen zugänglichen Cyclododekatriene sind ideale Ausgangsmaterialien für weitere Umformungen.

Theoretisch interessant ist die Einführung von drei weiteren Doppelbindungen, die zum vielfach diskutierten Cyclododekahexaen führen würde. Es ist möglich, ohne allzu große Schwierigkeiten sowohl ein Tetraen als auch ein Pentaen zu synthetisieren, wobei der Zwölfring unverändert bleibt. Die Darstellung des reinen Hexaens machte bisher Schwierigkeiten, da bei Versuchen zur Einführung der 6. Doppelbindung in starkem Ausmaße tiefer greifende Veränderungen des Zwölfringes eintreten. Das Reaktionsprodukt von der richtigen Zusammensetzung C₁₂H₁₂ enthielt jedoch auch einen tieforange gefärbten, luft- und temperaturempfindlichen Anteil, der das Hexaen sein könnte. Das Cyclododekahexaen wäre dann seinem Verhalten nach als ein echtes Homologes des Cyclooctatetraens anzusehen. Dies sei jedoch unter allem Vorbehalt gesagt.

Von Bedeutung ist weiterhin die Umwandlung der Cyclododekatriene in monofunktionelle Derivate des Cyclododekans, die dann als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Dodekan-1,12-disäure und des ω-Aminododekansäurelactams dienen.

Hervorragend geeignet ist dazu die Umsetzung mit Acetaldehyd-peracetat, einem Stoff, der technisch im Zuge der Acetaldehyd-Oxydation leicht zugänglich ist und nach einem neuen Verfahren der Union Carbide and Carbon Corp.²⁰⁾ ausgezeichnet zur Epoxydation zu verwenden ist.

Ausgehend vom trans, trans, cis-Cyclododekatrien erhält man in Ausbeuten von 90—95 % eine flüssige Mischung zweier stereoisomerer Mono-epoxyde, während aus dem trans, trans, trans-Cyclododekatrien in gleicher Ausbeute ein kristallisiertes Monoepoxyd entsteht. Aus den Epoxyden sind durch Hydrierung und Oxydation, bzw. Oxim-Bildung und Beckmann-Umlagerung die Dodekan-1,12-disäure bzw. das ω-Aminododekansäurelactam gemäß folgendem Schema dargestellt worden:



¹⁹⁾ G. Wilke, diese Ztschr. 68, 306—7 [1956].

²⁰⁾ EP. 735974, Union Carbide and Carbon Corp.

Auch vom Cyclododekan ausgehend wurden monofunktionelle Derivate dargestellt.

Die hiernach zugänglichen bifunktionellen Derivate des n-Dodekans, speziell die Dodekan-1,12-disäure und das Lactam der ω-Aminododekansäure sind zweifellos wertvolle Ausgangsstoffe zur Gewinnung von Superpolyamiden, die Dicarbonsäure auch für die Synthese von Polyestern. In diesem Zusammenhang sei auf die besonders günstigen Eigenschaften des in Frankreich hergestellten Superpolyamids aus dem Lactam der ω-Aminoundecansäure, des Rilsans, hingewiesen.

Die neuen metallorganischen Mischkatalysatoren wären dann nicht nur für die Herstellung der neuen Polyolefine und die Synthese des Naturkautschuks, sondern über Butadien und Cyclododekatrien auch für die Chemie der Superpolyamide und der Polyester von Bedeutung.

G. MANECKE und CH. BAHR, Berlin-Dahlem: Untersuchungen an Redoxharzen.

Sauerstoff kann durch Mischkondensations-Redoxharze (aus Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd) entweder aus Lösungen vollständig entfernt²¹⁾ oder in Wasserstoffperoxyd umgewandelt werden²²⁾. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten des H₂O₂ in Gegenwart der Redoxharze sind für verschiedene zusammengesetzte Lösungen verschieden. Diese waren in Gegenwart der oxydierten Form des Redoxharzes z. B. in reinem Wasser am größten, in 1n Schwefelsäure geringer und in Anwesenheit eines H₂O₂-Stabilisators am geringsten. Der Zerfall des H₂O₂ scheint hier eine Reaktion 1. Ordnung zu sein. Die potentiometrische Titration der neu synthetisierten Mischkondensations-Redoxharze aus hydroxylierten Naphtha- und Anthrachinon-Derivaten²³⁾ ergab Normalpotentiale die höher liegen als die der zur Synthese benutzten monomeren Redoxsysteme. Die Positivierung der Normalpotentiale der Redoxharze im Vergleich zu denjenigen der entsprechenden Monomeren scheint mit der Zunahme der Benzol-Kerne im Redoxsystem anzusteigen. Die Synthese eines hydrophilen, stärker quellbaren Redoxharzes durch Einbau von Phenolsulfosäure in Mischkondensationsharze gab keine nennenswerte Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. In Gegenwart geringer Mengen monomerer Chinone ist sie jedoch allgemein höher.

B. FRANCK und J. KNOKE, Göttingen: α-Ketosäuren in Proteinhydrolysaten (vorgetragen von B. Franck).

An β-Hydroxy-α-aminosäuren wurden in Protein-Hydrolysaten bisher nur Serin und Threonin nachgewiesen. Daß sich zahlreiche Angaben über das Auftreten weiterer β-Hydroxy-α-aminosäuren, wie Hydroxy-asparaginsäure, Hydroxy-glutaminsäure, Hydroxy-leucin und Hydroxy-valin nicht bestätigen ließen, konnte durch die größere Hydrolysenempfindlichkeit der höheren Homologen verursacht sein. Ein spezifisches Umwandlungsprodukt der β-Hydroxy-α-aminosäuren, von dem aus sich die Existenz der ursprünglich im Protein vorhandenen Aminosäure auch im Falle vollständiger Zersetzung ableiten läßt, ist die unter Hydrolysenbedingungen gebildete α-Ketosäure. Es wurden daher Seidenfibrin, Zein, Gelatine, Casein, Blutalbumin und Eieralbumin in Mengen bis zu 100 g unter den zur Bildung von α-Ketosäuren aus β-Hydroxy-α-aminosäuren günstigsten Bedingungen (6n HCl, 14 h, 140 °C) hydrolysiert. Aus dem Hydrolysat wurden Brenztraubensäure und α-Ketobuttersäure, die Umwandlungsprodukte von Serin und Threonin, in Substanz isoliert. Weitere α-Ketosäuren konnten mit Hilfe besonders empfindlicher papierchromatographischer Methoden nicht nachgewiesen werden. Somit ist gezeigt, daß in den untersuchten sechs Proteinen, β-Hydroxy-α-aminosäuren außer Serin und Threonin mengenmäßig keine Rolle spielen und bis zur Grenze von höchstens 0,5 % ausgeschlossen werden können. Über Hydroxyasparaginsäure erlaubt das Nachweisverfahren keine Aussage, weil die aus dieser Aminosäure gebildete Oxalelessigsäure nicht hydrolysenbeständig ist.

K. HEYNS, W. WALTER und H.-F. GRÜTZMACHER, Hamburg: Zur Frage der Unterscheidung sterischer und induktiver Effekte bei der Darstellung und Hydrolyse von Polypeptiden (vorgetragen von W. Walter).

Die Reaktionsfähigkeiten verschiedener Monoamino-monocarbonsäuren bei der Umsetzung mit Phosgen lassen sich als nucleophiler Angriff der Aminosäure auf die Phosgenmolekel durch die induktiven Effekte der jeweils variierten Seitenkette deuten. Man muß also bei der Bildung von Polypeptiden aus dem 2,5-Oxazoliddionen und bei der Hydrolyse dieser Polypeptide zwischen der Wirkung sterischer und induktiver Effekte unterscheiden, wenn sie geeignete Seitenketten tragen.

²¹⁾ G. Manecke, diese Ztschr. 67, 613 [1955].

²²⁾ G. Manecke, diese Ztschr. 68, 582 [1956].

²³⁾ G. Manecke u. Ch. Bahr, im Druck.

Wichtig ist das unterschiedliche Verhalten der Peptid-Bindung in Abhängigkeit von ihrer Lage am Kettenende oder zwischen den im Innern stehenden Gliedern des Polypeptids, zunächst bei dem gleichen sich wiederholenden Aminosäure-Baustein.

Eine Messung der Hydrolysegeschwindigkeiten der endständigen und der inneren Peptid-Bindungen von Polypeptiden aus Monoamino-monocarbonsäuren zeigt, daß die Stabilität der endständigen Peptid-Bindungen überwiegend durch die induktiven Effekte der Seitenketten, die Stabilität der inneren Peptid-Bindungen vorwiegend durch die sterischen Einflüsse der Seitenketten beeinflußt wird.

K. HEYNS, H. PAULSEN und H. BREUER, Hamburg: Über Glucose-Aminosäuren (vorgetragen von H. Paulsen).

Ketosylamine von aliphatischen Aminen lagern leicht um zu 2-Aminoaldosen; mit aromatischen Aminen gelingt diese Umlagerung nicht. Dies steht im Gegensatz zu den entsprechenden Aldose-Verbindungen, deren N-Glykoside mit aromatischen Aminen besonders leicht der Umlagerung unterliegen (Amadori-Umlagerung). Von den bei der Ketosylamin-Umlagerung zu erwartenden beiden isomeren Aminoalkoholen entsteht meistens überwiegend eines der Isomeren. So liefert D-Fructosylamin fast ausschließlich D-Glucosamin, D-Tagatotsylamin und D-Psicotsylamin bevorzugt D-Galactosamin bzw. D-Allosamin; aus L-Sorbose entstehen dagegen L-Gulosamin und L-Idosamin zu etwa gleichen Teilen. Die letztere Umlagerung wird nur durch Oxalsäure katalysiert, die einen wirksamen Katalysator für die Ketosylamin-Umlagerung darstellt.

Aminosäuren reagieren mit D-Fructose wie aliphatische Amine zunächst zu D-Fructosylaminosäuren, die sich in 2-N-Aminosäure-2-desoxy-D-glucosen („Glucose-Aminosäuren“) umlagern und kristallisiert erhalten wurden. Die Reaktion gelingt auch mit Peptiden. Die Reaktionsfähigkeit der Aminosäuren ist unterschiedlich, bei einigen ist Oxalsäure-Zusatz zur Katalyse erforderlich. Die Umlagerung führt hier auch zu beträchtlichen Anteilen an Mannose-Derivaten, z. B. wurde neben Glucose-Glycin auch Mannose-Glycin isoliert. Das Reaktionsprodukt aus D,L-Alanin und D-Fructose läßt sich durch fraktionierte Kristallisation in Glucose-D-Alanin und Glucose-L-Alanin auftrennen, aus denen die optisch aktiven Aminosäuren durch alkalischen Abbau zurückerhalten werden können. Es ist damit ein wirksamer Weg zur Spaltung von D,L-Aminosäuren in die optischen Antipoden erschlossen.

Die Fructosylamin-Umlagerung läßt sich auch umgekehrt lenken. Durch Erhitzen von Glucose-Aminosäuren mit wäßrigen organischen Säuren werden unter Umlagerung über das Fructosylamin D-Fructose und Aminosäure zurückerhalten. Diese Reaktion erscheint im Hinblick auf eine biochemische Bedeutung der Substanzen von Interesse. Aus Glucose und Aminosäure gebildete „Fructose-Aminosäuren“ (1-N-Aminosäure-1-desoxy-D-fructosen) sind kürzlich von Borsook²⁴⁾ in Leberextrakten aufgefunden worden. Sie vermögen die Eiweißsynthese zu katalysieren. Untersuchungen an Leberextrakten lassen vermuten, daß neben diesen Fructose-Aminosäuren auch die von uns beschriebenen Glucose-Aminosäuren in geringer Menge vorkommen. Weitere biochemische Untersuchungen sind in Arbeit.

Am 3. April

H. PUFF, Kiel: Untersuchungen im System Mangan-Stickstoff.

Die Phasengrenzen im System Mangan-Stickstoff wurden röntgenographisch und magnetisch neu bestimmt. Die Präparate wurden durch Tempern bei 1000°, 800°, 600° oder 400°C homogenisiert und dann abgeschreckt. Gegenüber dem Zustandsdiagramm von Hägg²⁵⁾ ergaben sich einige neue Gesichtspunkte. So geht die nur oberhalb 600°C stabile δ -Phase (tetragonal-flächenzentriertes Mangan-Gitter, Stickstoff in den deformierten Oktaederlücken) bei den von 1000°C abgeschreckten Präparaten bei 2,7 Gew.-% N in die kubisch-flächenzentrierte paramagnetische ϵ' -Phase über und diese bei 4,3 Gew.-% N in die ferrimagnetische ϵ -Phase mit gleicher Kristallstruktur. Bei tieferen Temperaturen liegt ein Zweiphasengebiet zwischen δ und ϵ , die ϵ' -Phase existiert dann nicht mehr.—Die untere Grenze der ζ -Phase (hexagonal dichte Mangan-Packung) ist bei Temperaturen oberhalb 400°C nach kleinerem Stickstoff-Gehalt hin verschoben; sie verläuft bei den 600°C-Präparaten bei 8,8 und bei den 800- bis 1000°C-Präparaten bei 7,6 Gew.-% N in Übereinstimmung mit tensimetrischen Messungen von Schenck und Kortengraber²⁶⁾.—Die tetragonal-flächenzentrierte η -Phase dehnt sich bis mindestens 18 Gew.-% N aus.

²⁴⁾ H. Borsook, A. Abrams u. P. H. Lowy, J. biol. Chemistry 215, 111 [1955].

²⁵⁾ G. Hägg, Z. physik. Chem., Abt. B 4, 346 [1929].

²⁶⁾ R. Schenck u. A. Kortengraber, Z. anorg. allg. Chem. 210, 273 [1933].

Die magnetische Untersuchung des Mn_4N und einiger davon abgeleiteter ternärer Verbindungen ergab Ferrimagnetismus. Das unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse zwischen Mangan und Stickstoff berechnete magnetische Moment von 1,2 Bohr-schen Magnetonen pro Formeleinheit Mn_4N stimmt mit dem experimentell gefundenen überein.

B. REUTER, Berlin-Charlottenburg: Beitrag zur Kenntnis des Systems Blei-Sauerstoff.

Zwischen Mennige und PbO_2 existiert ein neuerdings meist als PbO_x bezeichnetes Oxyd mit recht großer Phasenbreite, das durch thermischen Abbau von PbO_2 oberhalb 290°C an der Luft oder im Vakuum sowie durch Oxydation von rotem PbO , das durch Zersetzung von $PbCO_3$ bei 300°C hergestellt worden ist, in einer Sauerstoff-Atmosphäre unterhalb 320°C zugänglich ist. Man gelangt dabei bis zur oberen Phasengrenze des PbO_x bei $x = 1,58$. Die Kinetik dieser Oxydation, die über ein breites Zweiphasengebiet unmittelbar vom PbO zum PbO_x führt, ohne daß intermediär Mennige gebildet wird, gehorcht mit einer Induktionsperiode, die als Keimbildungsphänomen gedeutet wird, dem parabolischen Anlaufgesetz von Tamman. Durch Erhitzen im Vakuum auf 290°C läßt sich PbO_x bis zur unteren Phasengrenze bei $x = 1,42$ abbauen, bei Zugabe von Wasserstoff in Umkehrung der Oxydationsreaktion sogar bis zum roten PbO . Zwischen 370°C und 580°C führen die Oxydation von rotem PbO und der Abbau von PbO_x dagegen zu Mennige, doch ist wohl auch unterhalb 370°C die Mennige in Wirklichkeit die stabile Phase, die nur deshalb nicht entsteht, weil ihre Keimbildungsgeschwindigkeit im Vergleich zu der des metastabilen PbO_x zu gering ist. Hinsichtlich der Kristallstruktur des PbO_x können die Angaben von Byström²⁷⁾ und von Butler und Copp²⁸⁾ bestätigt werden, die zwischen α - PbO_x ($x > 1,50$) und β - PbO_x ($x < 1,50$) unterscheiden.

M. MARIANNE BAUDLER und W. GIESE, Köln: Derivate der Iso-Unterphosphorsäure und der pyrophosphorigen Säure (vorgetragen von M. Baudler).

Aus Dialkyl-chlor-phosphaten und Trialkylphosphiten oder Alkylphosphonsäure-dialkylestern werden unter quantitativer Abspaltung von Alkylhalogenid glatte Verbindungen der Bruttozusammensetzung $R_4P_2O_6$ erhalten. Sie sind nach ihren chemischen Eigenschaften und den Ramanspektren als vollalkylierte Derivate der Iso-Unterphosphorsäure zu betrachten, in denen neben einer P—O—P-Brücke eine P—C-Bindung in der Molekel vorliegt. Damit läßt sich diese Stoffklasse auf einfachem Wege in Ausbeuten von 50–60% gewinnen. Als Nebenprodukt fällt ein viscoses Gemisch von höherkondensierten kettenförmigen oder cyclischen Verbindungen mit P—O—P-Brücken an.

Analog liefern Dialkyl-chlor-phosphite mit Trialkyl-phosphaten die gleichen Verbindungen, jedoch bei höherer Temperatur und geringerer Ausbeute. Dies dürfte auf der geringeren Polarität der P—Cl-Bindung in den Chlor-phosphiten beruhen, wodurch die Bildung eines für die Reaktion vermutlich wesentlichen phosphoniumsalz-artigen Anlagerungsproduktes der Ausgangsstoffe erschwert wird.

Die von Arbuzow aus Dialkyl-chlor-phosphiten und Natriumdialkyl-phosphiten dargestellten Verbindungen der Bruttoformel $R_4P_2O_5$ können auch aus den Dialkyl-phosphiten selbst in Gegenwart einer tertiären Base gewonnen werden. Die ramanspektroskopisch sichergestellte Formel mit zwei 3-bindigen P-Atomen zeigt im Vergleich zur Struktur der freien pyrophosphorigen Säure mit zwei 5-bindigen P-Atomen, daß diese Verbindungen nicht — wie bisher — als echte Ester dieser Säure betrachtet werden dürfen. Sie geben jedoch mit Alkyljodid vollalkylierte Derivate der pyrophosphorigen Säure, die im Spektrum eine intensive P—C-Frequenz zeigen und zweckmäßig als Pyrophosphonsäure-ester bezeichnet werden. Somit existieren sowohl von dem Verbindungstyp $R_4P_2O_6$ als auch $R_4P_2O_5$ Isomere verschiedener Struktur.

RUDOLF HOPPE, Münster: Über einige Fluor- und Sauerstoff-Verbindungen von Gallium und Indium.

Eine Struktur-Systematik ternärer Fluoride Me_nMF_x ist möglich, wenn außer der Zusammensetzung auch Ionenradien- und Ladungsverhältnisse berücksichtigt werden.

Ähnlich wie beim $KAlF_4$ (bzw. beim K_2MgF_4 und K_2NiF_4) sollte eine planare Vernetzung einzelner Komplex-Ionen auch beim $KGaF_4$ und $KInF_4$ vorhanden sein. Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der beiden Verbindungen stützt diese Ansicht. Auch beim SnF_4 , dessen Struktur aufgeklärt wurde, ist eine planare Ver-

²⁷⁾ A. Byström, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 20, Nr. 11, 1 [1945].

²⁸⁾ G. Butler u. J. L. Copp, J. chem. Soc. [London] 1956, 725.

netzung von SnF_6 -Oktaedern vorhanden; nicht dagegen bei den binären Fluoriden GaF_3 und InF_3 , deren Struktur gleichfalls aufgeklärt wurde. Beide kristallisieren vielmehr im RhF_3 -Typ.

Auch für ternäre Oxyde Me_nMO_x läßt sich eine derartige Systematik entwickeln. Auf der Suche nach Übergangsgliedern zwischen Strukturtypen mit isolierten, nicht vernetzten Komplex-Ionen und Strukturtypen ohne erkennbare Komplexbildung wurden LiInO_2 und NaInO_2 dargestellt und röntgenographisch untersucht. LiInO_2 zeigt eine tetragonale Überstruktur des NaCl -Typs, NaInO_2 dagegen kristallisiert erwartungsgemäß im NaFeO_2 - (bzw. NaHF_2 -) Typ, der eine zweidimensionale Vernetzung der Komplex-Ionen aufweist.

G. GRIMMER, Hamburg: *Reaktionskinetische Studien an den Hydroxyl-Gruppen der Steroid-Molekel (Beiträge zur Konstitutionsermittlung unbekannter Steroide im Mikromaßstab mit 0,3 bis 0,4 mg Substanz)*.

Von den Reaktionen an den Hydroxyl-Gruppen der Steroid-molekel: Acetylierung, Umsatz mit Bernsteinsäureanhydrid, p-Nitroazobenzol-carbonsäurechlorid, Oxydationen mit CrO_3 , Cyclohexanon/Al-Isopropylat usw. erscheint die Oxydation mit CrO_3 zur Konstitutionsermittlung besonders geeignet.

Im System CrO_3 (3 Mikromole) — Eisessig (3 ml) wurde 1 Mikromol Steroid (ca. 0,3—0,4 mg) bei $20^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ$ oxydiert und die Reaktion durch Abnahme der Extinktion (CrO_3) bei 350 m μ in der temperaturkonstanten Küvette des Spektrophotometers (Zeiß PQ II) verfolgt.

5% Wasser oder 1 mg organischer Kationen zum Eisessig verlangsamen die Reaktion, so daß meßbare Halbwertszeiten vorliegen. Bei Hydroxy-Verbindungen mit 2 sek. (und tert. bzw. prim.) OH-Gruppen wird die rascher reagierende Hydroxyl-Gruppe beschleunigt, die langsamere stark verzögert. Erst ein Wasserzusatz von mehr als 10% oder ein Zusatz von Kationen bei geringerem Wassergehalt ergibt einen unabhängigen Reaktionsverlauf bei fast allen untersuchten Dihydroxy-Verbindungen. In 90proz. Eisessig ergibt sich folgendes:

1. Untersucht wurden alle Monohydroxy-Verbindungen (prim., sek.) von C_1 bis C_{21} mit Ausnahme der Stellung an C_2 und C_4 .

2. Jede Reaktion an gesättigten (und der größte Teil der ungesättigten) Monohydroxy-steroiden verläuft nach 1. Ordnung.

3. Jede OH-Gruppe hat eine charakteristische Halbwertszeit der Reaktion zwischen 0,5 min (11 β) und 180 min (21).

4. Axiale Hydroxyl-Gruppen reagieren um ein vielfaches rascher als entsprechende äquatoriale.

5. Der Einfluß der Seitenkette an C_{17} ist in der Regel für die Reaktionsgeschwindigkeit der OH-Gruppe (z. B. an C_3 , C_{11}) praktisch ohne Bedeutung.

6. Doppelbindungen, wie z. B. die an C_3 hydroxylierte Δ^5 -Doppelbindung zeigen erheblich höheren CrO_3 -Verbrauch und starke Abweichung vom Reaktionsverlauf 1. Ordnung.

7. Exakt additiv sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 12 Dihydroxy-Verbindungen (z. B. beide sekundäre, teilweise dazu noch tert.), bei denen sich beide Hydroxyl-Gruppen in verschiedenen Ringen befinden, nicht hingegen bei Substitution im gleichen Ring (z. B. auch Strophanthidol). Bei Zusatz geringer Mengen organischer Kationen verschwindet die gegenseitige Beeinflussung.

8. Zur Auswertung dient eine graphische Darstellung, die bei Dihydroxy-Verbindungen einen deutlichen Knick nach dem halben Umsatz erkennen läßt. Die Steigung der Geraden ist ein Maß

für die Reaktionsgeschwindigkeit und somit für Stellung und Lage beider Hydroxyl-Gruppen.

Die Methode kann für die Konstitutionsaufklärung neuer Steroide brauchbar werden.

W. BROSER, Berlin-Dahlem: *Gleichgewichtsuntersuchungen an Ferment-Modellen und deren Wirkungsgruppen*.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsgleichgewichte der Kohlenoxyd-Hämochromogene des Enzymmodells²⁹⁾ Mesohämin-poly-(phenylalanin-glutaminsäure) einerseits und dessen Wirkungsgruppe Mesohämin andererseits ergibt sich, daß unter dem Einfluß der Polypeptid-Kette das Kohlenoxyd-Hämochromogen gegenüber dem kohlenoxyd-freien Eisen-Porphyrin-Komplex um 3,9 kcal energieärmer, d. h. stabiler und um 13,9 Cl entropieärmer geworden ist. In bezug auf die Reaktionsarbeit und die Gleichgewichtskonstante überwiegt unterhalb von 11°C die Beeinflussung des Energiegliedes; d. h., die Polypeptid-Kette erhöht die Reaktionsarbeit, die bei der Bildung der Kohlenoxyd-Verbindung erhalten werden kann, durch Vergrößerung von ΔH° , wirkt also als „Energie-Speicher“. Oberhalb von 11°C überwiegt die Beeinflussung des Entropiegliedes; d. h., die Polypeptid-Kette erhöht die Reaktionsarbeit, die bei der Spaltung der Kohlenoxyd-Verbindung erhalten werden kann, unter gleichzeitiger Vergrößerung der Wärmeaufnahme aus der Umgebung, wirkt also als „Energie-Wandler“. Bei den Cyclodextrin-Einschlußverbindungen herrschen, wie am Beispiel des Dissoziationsgleichgewichtes der Carbinol-Base des p-Fuchsin gezeigt wird, ähnliche Verhältnisse, jedoch schlägt hier die „Speicher-Wirkung“ erst oberhalb von 80°C in die „Wandler-Wirkung“ um.

K. D. GUNDERMANN, Münster: *Über die Äthylenimin-carbonsäure*.

Die Äthylenimin-carbonsäure-(2) kann als Zwischenprodukt bei Substitutionsreaktionen am Chlor-Atom der α -Chlor- β -aminopropionsäure I³⁰⁾ angenommen werden, die unter Umlagerung der Amino-Gruppe in die α -Stellung verlaufen. Eine solche Umlagerung tritt teilweise schon bei der Hydrolyse von I in siedendem Wasser ein, wobei man als Reaktionsprodukte Serin und Isoserin erhält. Die Bildung von Isoserin kann dabei fast völlig unterdrückt werden, wenn das Reaktionsmilieu durch vorsichtige Zugabe von Natronlauge neutral gehalten wird. Damit ist eine einfache Synthese des Serins gegeben.

Mit Natriumcarbonat ergibt das Hydrochlorid von I neben etwas Isoserin in ca. 60proz. Ausbeute Oxazolidon-(2)-carbonsäure-(5) (II), deren Struktur sich u. a. aus der praktisch quantitativ verlaufenden Hydrolyse zu Isoserin ableiten läßt³¹⁾.

Die Einwirkung von Triäthanolamin auf α -Chlor- β -aminopropionsäure-äthylesterhydrochlorid führt in ca. 20proz. Ausbeute zu Äthylenimin-carbonsäure-äthylester, dessen Struktur durch Analyse, das IR-Spektrum und dadurch bewiesen wird, daß aus dem Ester durch Einwirkung von 6n-Salzsäure α -Chlor- β -aminopropionsäurehydrochlorid neben etwas Ammoniumchlorid entsteht. [VB 912]

²⁹⁾ W. Lautsch u. E. Schröder, Z. Naturforsch. 9b, 285 [1954].

³⁰⁾ K. D. Gundermann u. G. Holtmann, diese Ztschr. 68, 462 [1956].

³¹⁾ Vgl. S. Gabriel u. G. Eschenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2494 [1897].

Rundschau

Die ⁹⁰Strontium-Aufnahme durch heutige Menschen prüften J. L. Kulp, W. R. Eckelmann und A. R. Schulert. Untersucht wurden mehr als 600 Knochenproben, davon 77 aus Deutschland, 53 aus anderen europäischen Ländern, 138 aus Nordamerika, 117 aus Südamerika. Der Mittelwert über alle Proben betrug $1,2 \cdot 10^{-10}$ Curie/kg Ca, d. h. ca. $1/20000$ des maximal zulässigen Grenzwertes nach der Festsetzung der Internationalen Strahlenschutzkommission. Einzelwerte bis zum Zehnfachen kamen vor. Insbesondere war der ⁹⁰Sr-Gehalt bei Kindern bis zu 4 Jahren im Durchschnitt um einen Faktor 3—4 höher als der Gesamtmittelwert. Die relativ geringe Streuung der Werte nach der geographischen Lage zeigt die weitgehend gleichmäßige Verteilung des ⁹⁰Sr-Ausfalls aus der Stratosphäre. Starke Differenzen zwischen einzelnen in der gleichen Gegend genommenen Proben werden auf die individuelle sehr unterschiedliche Ernährung zurückgeführt. Die zeitliche Zunahme ist quantitativ schlecht feststellbar, weil sich die Proben über einen zu kurzen Zeitraum verteilen. Auf Grund der bis Herbst 1956 erzeugten ⁹⁰Sr-Menge entsprechend Bombenexplosionen im Äquivalent von $5 \cdot 10^7$ t Trinitratolol ist mit einem Anwachsen des Ge-

halts im menschlichen Skelett bis auf $2 \cdot 10^{-9}$ Curie/kg Ca um 1970 zu rechnen. Bombenexplosionen im Äquivalent von $3,5 \cdot 10^{10}$ t TNT würden den Durchschnittswert für die gesamte Bevölkerung der Erde auf die maximal zulässige Konzentration bringen. [Science [Washington] 125, 219 [1957]]. —Sn. (Rd 626)

Zwei neue Molybdänfluoride beschreibt R. D. Peacock. Bei Einwirkung von F_2 auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei -75°C entstehen, neben sehr wenig MoF_6 und COF_2 , eine olivgrüne feste Substanz und freies CO gelegentlich explosionsartige Zersetzung). Beim Erhitzen des Materials auf 170°C im Vakuum werden zwei neue Mo-Fluoride gebildet: Das Destillat, eine gelbe Flüssigkeit, die zu einer glänzenden gelben Substanz erstarrt, ist MoF_5 , Fp 64°C ; der Rückstand ist MoF_4 (hellgrün). Beide Verbindungen werden von Wasser sofort hydrolysiert. Sie entstehen aus dem olivfarbenen Material, das während der Zusammensetzung Mo_2F_6 hat und nach der röntgenographischen Untersuchung vermutlich ein Gemisch darstellt, ungefähr in äquimolaren Mengen. (Proc. chem. Soc. [London] 1957, 59). —Ma. (Rd 609)