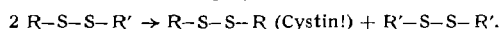


Die Reaktionen sind stark p_H -abhängig und können bei einem Überschuß von Buntessalz ziemlich quantitativ ablaufen. Allerdings beeinflussen die Eigenschaften der Mercaptosäuren die Darstellung und Isolierung der unsymmetrischen Disulfide. Cystein erwies sich als Mercaptan-Komponente als besonders günstig und es wurden gerade damit interessante Systeme zugänglich³⁾. Die sich vom Cystein ableitenden Bis-disulfide der Struktur $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_x-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ waren bisher überhaupt unbekannt. Es wurden analysen- und chromatogramm-rein dargestellt:

	R_f -Wert ⁴⁾
(I) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0,69
(II) $n-\text{C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0,76
(III) $n-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0,82
(IV) $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$	0,26
(V) $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$	0,34
(VI) $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	0,42

In alkalischer und stark saurer Lösung werden diese Disulfide vor allem bei erhöhter Temperatur rasch zu einem Gemisch der symmetrischen Disulfide disproportioniert:



Bei der auf der Sulfid-Spaltung der SS-Bindung beruhenden kolorimetrischen Bestimmung mit Phosphorwolframsäure nach A. Schöberl und P. Rambacher⁵⁾ lieferten I–III verglichen mit einer äquivalenten Cystin-Menge die gleichen Farbwerte, IV–VI doppelt so hohe Farbwerte.

Die Reaktion ließ sich auf reduziertes Haarkeratin übertragen⁶⁾. Auch die SH-Gruppen des Keratins, die man in Haaren an Stelle der SS-Bindungen erzeugen kann, bilden mit Di-Buntessalzen Bis-disulfid-Gruppierungen des Typs IV–VI in den Fasern und es kommt zu neuartigen Vernetzungsreaktionen zwischen und in den Peptidketten. Im Hinblick auf ihr Eintreten und der durch sie ausgelösten Faserveränderungen erfordern diese ein eingehendes Studium. Im Gegensatz zu anderen Versuchen⁷⁾ bleibt das Strukturprinzip der SS-Bindung erhalten bzw. wird zusätzlich neu eingeführt. Damit bieten sich grundsätzliche Fragen der Raumdimensionierung in Keratinfasern zur Bearbeitung an.

Bei geeigneten Bedingungen und abhängig vom benutzten Buntessalz konnte der S-Gehalt von Haarkeratin erwartungsgemäß um rund 90 % erhöht werden. Die in der Faser aus den Cystin-Resten neu gebildeten Verbindungen ließen sich nach Hydrolyse des Keratins papierchromatographisch identifizieren. Ebenso gelang der Nachweis von Verbindungen des Typs I–III in der Faser nach Umsetzung des reduzierten Keratins mit Mono-Buntessalzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gebührt für die Unterstützung dieser Untersuchungen unser Dank.

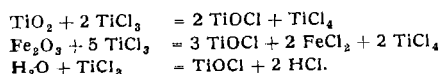
Eingegangen am 3. Mai 1957 [Z 467]

*) V. Mitt. der Reihe: „Synthese und Reaktionsweise von unsymmetrischen Disulfiden“; IV. Mitt. vgl. Proceedings Internat. Wool Text. Res. Conf., Australia 1955, Vol. C, S. 150 [1956]; III. Mitt. vgl. Naturwissenschaften 43, 445 [1956]. — ¹⁾ Aromat. Disulfide vgl. H. B. Footner u. S. Smiles, J. chem. Soc. [London] 127, 2887 [1925]. — ²⁾ Statt Methylgruppen können auch andere 2-wertige Reste eingebaut werden. — ³⁾ Über Versuche mit Thioglykolsäure und SH-Glutathion wird später berichtet. — ⁴⁾ Absteigende Papierchromatographie auf S und S 2043 b, Butanol:Eisessig:Wasser (2:1:1). — ⁵⁾ Biochem. Z. 295, 377 [1938]; vgl. a. Dissertation G. Täuber in unserem Institut 1957. — ⁶⁾ Die dtsch. Patentanmeldung der USA-Fa. The Procter and Gamble Company, Cincinnati/Ohio, Nr. 688699 vom 19. 11. 1954 enthält keine chemischen Beweise hierfür. ⁷⁾ Vgl. H. Zahn, diese Ztschr. 67, 561 [1955].

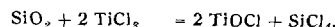
Titan(III)-oxychlorid

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER, Dr. E. WEISE
und Dipl.-Chem. FRIEDEL WARTENPUHL
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Titan(III)-oxychlorid TiOCl wurde von Friedel und Guérin¹⁾ in unreinem Zustande als Nebenprodukt beim Arbeiten mit niederen Titanchloriden erhalten. Die reine Substanz erhielten wir bei $\sim 600^\circ\text{C}$ nach:



Zu beachten ist, daß TiCl_3 in geringem Umfange mit Quarzglas reagiert:



Beim Arbeiten mit niederen Titanchloriden oberhalb $\sim 600^\circ\text{C}$ ist diese Reaktion von Bedeutung.

Im Vakuum und bei Rotglut kann TiOCl nicht verflüchtigt werden. Es zersetzt sich vielmehr in Chlorid und Oxyd. Wird jedoch ein geschlossenes Rohr verwendet und der Zerfall durch Zugabe von TiCl_3 unterdrückt, so kann TiOCl im Temperaturgefälle ($700/550^\circ\text{C}$) transportiert und in langen, goldbraunen Einkristallen erhalten werden.

Aus den ausgeführten Reaktionen und der geschätzten Normalentropie $S(\text{TiOCl}) = 17,5$ cl ergibt sich als Orientierungswert für die Bildungsenthalpie $\Delta H(\text{TiOCl}) = -182$ Kcal. Als Hilfsgrößen wurden die Werte $\Delta H(\text{TiCl}_{4g}) = -181,3$ Kcal, $\Delta H(\text{TiCl}_3) = -170,7$ Kcal und $\Delta H(\text{TiO}_2) = -225,5$ Kcal benutzt. Alle Angaben gelten für 298°K . Die Strukturuntersuchung ergab, daß TiOCl mit FeOCl isotop ist.

Eingegangen am 9. Mai 1957 [Z 468]

¹⁾ Ann. Chimie Physique [5] 8, 36 [1876].

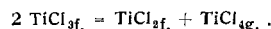
Sättigungsdruck des Titan(III)-chlorids und seine Assoziation in der Gasphase

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER
und cand. chem. E. SIBBING

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

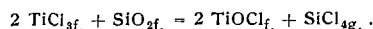
Für den Sättigungsdruck des festen Titan(III)-chlorids sind verschiedene Werte angegeben worden¹⁾. Wir benutzten eine statische Methode. Der in einer Quarzbirne herrschende Druck wurde mit TiCl_4 als Puffergas auf ein Nullmanometer übertragen, das geschmolzenes Gold enthielt. In jedem Falle bestimmte man zunächst die P/T-Kurve der reinen TiCl_4 -Füllung. Anschließend wurde eine im Gleichgewichtsraum liegende Kirsche mit TiCl_3 zertrümmert und der zusätzliche Trichlorid-Sättigungsdruck gemessen. Die gleiche Anordnung wurde auch zur Bestimmung des Molekulargewichts von gasförmigem Trichlorid verwendet.

Über Titan(III)-chlorid herrscht bei den Meßtemperaturen ($890-950^\circ\text{K}$) neben dem Sättigungsdruck ein bedeutender Zerfallsdruck:



Der vorgegebene TiCl_4 -Druck muß so groß sein, daß diese Disproportionierung unterbleibt.

TiCl_3 reagiert langsam mit der Quarzwand unter Bildung von TiOCl (vgl. die vorangehende Notiz):



Aus diesem Grunde mußte die Meßdauer so kurz wie möglich bleiben. Außerdem war der Umfang dieser störenden Reaktion zu messen und eine entsprechende Korrektur anzubringen.

Das gasförmige Titan(III)-chlorid galt bisher als monomolekular¹⁾. Unsere Molegewichtsbestimmungen ergaben jedoch, daß das Gas über Trichlorid-Bodenkörper (z. B. bei $890-950^\circ\text{K}$) zum erheblichen Teil aus Ti_2Cl_6 -Molekeln besteht. Dies ist bei der Auswertung der Sättigungsdrucke zu beachten.

Für den über festem TiCl_3 herrschenden Trichlorid-Druck liefern unsere Messungen:

$$\log (P_{\text{Ti}_2\text{Cl}_6} + P_{\text{TiCl}_3})_{\text{min}} = 13,74 - 10,97 \cdot 10^3/T \quad (890-950^\circ\text{K})$$

Wir sind bemüht, bei weiteren Messungen die störende TiOCl -Bildung auszuschließen.

Eingegangen am 9. Mai 1957 [Z 469]

¹⁾ G. B. Skinner u. R. A. Ruehrwein, J. phys. Chem. 59, 113 [1955]. M. Farber A. J. Darnell, u. ebenda 59, 156 [1955]. B. S. Sanderson u. G. E. MacWood, ebenda 60, 314 [1956].

Neue Flavazol-Synthesen

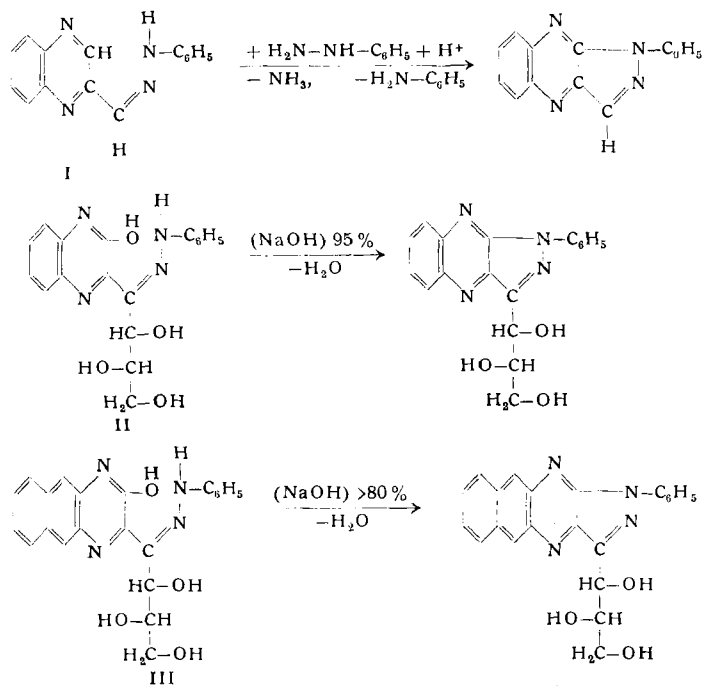
Von Prof. Dr. G. HENSEKE,
cand. chem. WALTRAUT DOSE¹⁾
und cand. chem. K. DITTRICH²⁾

Institut für organische Chemie der Universität Greifswald

Wir fanden, daß Chinoxalinaldehyd-phenylhydrazon (I) und Benzo-chinoxalinaldehyd-phenylhydrazon in essigsaurer Lösung von Phenylhydrazin in hoher Ausbeute zu den entspr. Flavazolen dehydriert werden. Die Bildung des Pyrazol-Ringes ist also nicht an das Vorhandensein einer Zucker-Seitenkette geknüpft³⁾.

Desgleichen entstehen in vorzüglicher Ausbeute Flavazole, wenn man 1-Oxy-3-phenylhydrazone der Konstitution II und III in

0,01 n NaOH erhitzt. Bei dieser Kondensation wirkt die Seitenkette in 3-Stellung reaktionsfördernd.



Eingegangen am 16. Mai 1957 [Z 472]

¹⁾ Diplomarbeit W. Dose, Greifswald 1957. — ²⁾ Diplomarbeit K. Dittich, Greifswald 1957. — ³⁾ Vgl. H. Ohle u. M. Hielscher, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 13 [1941]; H. Ohle u. G. Melkonian, ebenda 74, 279, 398 [1941]; H. Ohle u. Liebig, ebenda 78, 1536 [1942].

Zum System der Ceroxyde

Von Prof. Dr. G. BRAUER und Dipl.-Chem. K. GINGERICH

Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.

Cerdioxyd, CeO₂, vermag mit den Sesquioxiden der anderen Lanthaniden, La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃ usw., in weiten Bereichen Mischkristalle vom Fluorit-Typ zu bilden¹⁻⁵. Man könnte daher erwarten, daß auch zwischen CeO₂ und Ceresquioxid, Ce₂O₃, eine solche Mischkristallreihe besteht. Die röntgenographischen Befunde^{6, 7}) zeigten jedoch in der Reihe der Reduktionsprodukte von Cerdioxyd eine auffällige Mischungslücke zwischen den Zusammensetzungen CeO_{2,00} und CeO_{1,81}. Präparate innerhalb dieses Bereiches sind heterogen aus Dioxyd (α-Phase, CeO_{2,00}) und der von Bevan aufgeklärten rhomboedrischen β-Phase („Zwischenphase“, CeO_{1,81}) zusammengesetzt.

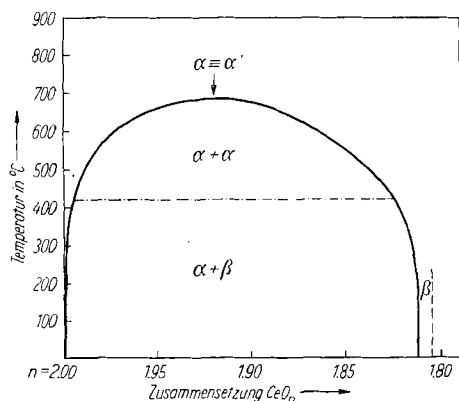


Bild 1
Abhängigkeit der Mischungslücke von der Temperatur

Durch Röntgenaufnahmen mit einer Hochtemperaturkamera konnten wir zeigen, daß diese Mischungslücke nur bei tiefen Temperaturen (etwa bis 200 °C) die genannte Ausdehnung hat, daß sie sich aber mit steigender Temperatur verengt und sich bei 685 °C vollständig schließt (Bild 1). Gleichzeitig wandelt sich bei 420 °C das rhomboedrische Kristallgitter der β-Phase im Gleichgewicht

mit der α-Phase in ein kubisches Fluoritgitter α' um. Mit steigender Temperatur gleichen die Gitterkonstanten der α- und der α'-Phase sich zunehmend so an, daß sie beim Maximum der Grenzkurve 685 °C identisch werden. Oberhalb 685 °C besteht also eine lückenlose Reihe kubischer Mischkristalle von CeO_{2,00} bis CeO_{1,81} und noch darüber hinaus. Die Sauerstoff-Zersetzungsdrucke über den Ceroxyden stehen mit diesen Phasenverhältnissen im Einklang.

Eingegangen am 16. Mai 1957 [Z 470]

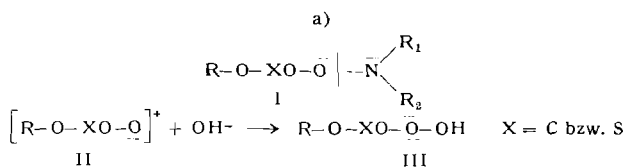
¹⁾ E. Zintl u. U. Croatto, Z. anorg. allg. Chem. 242, 79 [1939]. — ²⁾ J. D. McCullough, J. Amer. chem. Soc. 72, 1386 [1950]. — ³⁾ G. Brauer u. H. Gradinger, Naturwissenschaften 38, 559 [1951]. — ⁴⁾ J. D. McCullough u. J. D. Britton, J. Amer. chem. Soc. 74, 5225 [1952]. — ⁵⁾ G. Brauer u. H. Gradinger, Z. anorg. allg. Chem. 276, 209 [1954]. — ⁶⁾ G. Brauer u. H. Gradinger, ebenda 277, 89 [1954]. — ⁷⁾ D. J. M. Bevan, J. inorg. nuclear Chem. 1, 49 [1955].

Organische Derivate der Peroxy-kohlensäure und Peroxy-schwefligen Säure¹⁾

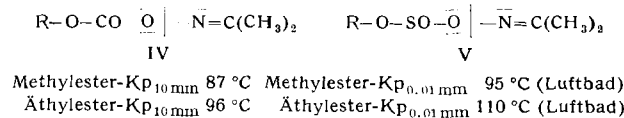
Von Dr. G. ZINNER

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Die sek. O-Acyl-hydroxylamine²⁾ sind als Esteramide der Peroxy-kohlensäure (I) bzw. Peroxy-schwefligen Säure aufzufassen: Bei saurer Hydrolyse tritt Spaltung der N-O-Bindung bei a) ein, so daß sich II ausbildet, welches mit dem Hydroxyl-Ion des Wassers die Persäure-Struktur III eingeht.

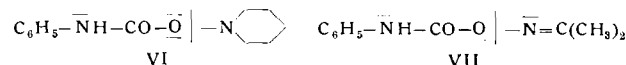


Die freierwerdenden Amine sind jedoch starke „Persäure-Acceptoren“³⁾, so daß die Persäure-Reaktionen nur schwach eintreten. Es gelang aber, bei den aus Ketoximen und Chlorkohlensäure-estern bzw. Chlorsulfinsäure-estern dargestellten Verbindungen IV und V eine quantitative Persäure-Reaktion zu erhalten: Beim Verseifen in Gegenwart von KJ wurde die äquivalente Menge Jod ausgeschieden.

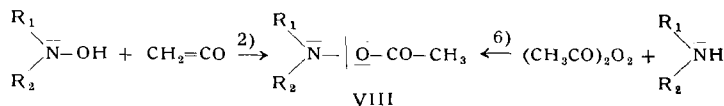


Bei V wird das bei der in Gegenwart von KJ ausgeführten Hydrolyse primär freigesetzte Jod nach kurzer Zeit wieder verbraucht, indem es die als Reduktionsprodukt der Peroxy-schwefligen Säure entstehende Schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert.

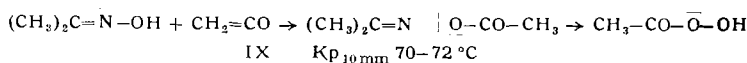
Auch bei den „Carbanilido“-Derivaten VI⁴⁾ und VII⁵⁾ waren die Persäure-Reaktionen festzustellen; der Persäure-Nachweis gelingt bei VII besonders leicht.



In den Umsetzungsprodukten VIII und IX der Hydroxylamine und des Acetonoxims mit Keten liegen Amide der Peressigsäure vor, wie schon die Synthese von VIII aus sek. Aminen mit Diacetyl-peroxyd⁶⁾ vermuten läßt.



Der Nachweis der Persäure gelingt am besten durch Hydrolyse des O-Acetyl-acetonoxims:



Eingegangen am 31. Mai 1957 [Z 471]

¹⁾ 1. Mitteilung über Persäure-Derivate. — ²⁾ G. Zinner, diese Ztschr. 69, 204 [1957]. — ³⁾ Über Umsetzungen von Stickstoff-Verbindungen mit Persäuren wird an anderer Stelle berichtet. — ⁴⁾ F. Haase u. R. Wolfenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3228 [1904]. — ⁵⁾ H. Goldschmidt, ebenda 22, 310 [1889]. — ⁶⁾ S. Gambarjan u. L. Kasarjan, s. Chem. Zbl. 33, 11, 2524.