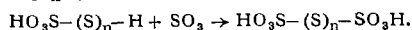
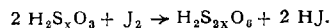


Es wurden so erhalten aus H_2S und SO_3 die Monosulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aus H_2S_2 und SO_3 die Disulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$, aus H_2S_3 und SO_3 die Trisulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$, aus H_2S_4 und SO_3 die Tetrasulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_3$ und aus H_2S_5 und SO_3 die Pentasulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_3$.

Von diesen Säuren aus führen zwei Wege in das Gebiet der Polythionsäuren. 1. Sulfan-monosulfonsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$ reagieren in ätherischer Lösung mit SO_3 unter Bildung der wasserfreien Polythionsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ nach



Es wurden so dargestellt die wasserfreie Trithionsäure $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, Tetrathionsäure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, Pentathionsäure $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, Hexathionsäure $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ und Heptathionsäure $\text{H}_2\text{S}_7\text{O}_6$. 2. Sulfan-monosulfonsäuren werden in wäßriger Lösung von Jod zu Polythionsäuren oxydiert nach



Derart konnten die neuen Verbindungen Oktathionsäure $\text{H}_2\text{S}_8\text{O}_6$, Dekathionsäure $\text{H}_2\text{S}_{10}\text{O}_6$ und Dodekathionsäure $\text{H}_2\text{S}_{12}\text{O}_6$ erhalten werden.

Auf Grund der beobachteten Zusammenhänge zwischen den Stoffklassen H_2S_x , $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ müssen die Polythionsäuren als Disulfonsäuren der Sulfane aufgefaßt werden. Die Reaktionen dieser Stoffe mit nucleophilen Reagenzien wie CN^- , SO_3^{2-} , SH^- usw. werden als stufenweise Abbaureaktionen gedeutet, in deren Verlauf primär immer Sulfanmonosulfonsäuren gebildet werden.

Es wurde eine neue Systematik der Schwefel-Sauerstoff-Säuren vorgeschlagen, die von den Verbindungen ausgeht, mit denen SO_3 und SO_2 unter Säurebildung reagieren, d. h. von H_2O , H_2O_2 , H_2S , H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 usw. Alle bekannten Säuren fügen sich logisch in dieses Schema ein, entweder als Mono- und Disulfonsäuren, Mono- und Disulfinsäuren oder als gemischte Sulfon-Sulfinsäuren der betreffenden Stoffe. [VB 923]

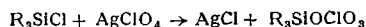
GDCh-Ortsverband Ruhr

Mülheim/Ruhr, am 22. Mai 1957

U. WANNAGAT, Aachen: Einige neuere Ergebnisse und Probleme aus der Chemie der silicium-organischen Verbindungen.

Eingehende Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Tris-(p-dimethylaminophenyl)-siliciumchlorids, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{SiCl}$, das als Si-Analogon des Kristallvioletts angesehen werden kann, zeigten, daß in dieser farblosen Verbindung keine Silenium-Struktur mit R_3Si^+ -Kation und Cl^- -Anion, sondern eine dem SiCl_4 gegenüber noch festere homöopolare Si-Cl-Bindung vorliegt. Es läßt sich folgern, daß auch das Kristallviolett keine Carbenium-Struktur besitzen kann^{1, 2)}.

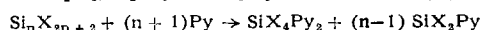
Erstmals dargestellt wurden gemäß



Trialkyl- und Triarylsilyl-ester der Überchlorsäure. Die farblosen, flüssigen ($\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{Kp}_{14\text{mm}}$ 35–38 °C; C_2H_5 : $\text{Kp}_{1\text{mm}}$ 45–46 °C; $\text{n-C}_3\text{H}_7$: $\text{Kp}_{1\text{mm}}$ 75–76 °C) oder festen ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$: Zers. 180 °C; $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$: Zers. 200 °C) Verbindungen explodieren beim Erhitzen, scheinen aber nicht so unberechenbar gefährlich wie die Alkylester der Überchlorsäure zu sein. Die Frage nach der Struktur: Siliciumperchlorat ($\text{R}_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$) oder Silyl-ester ($\text{R}_3\text{SiO}-\text{ClO}_3$) konnte durch Solvolysen mit protonenaktiven Lösungsmitteln (HOH , CH_3OH , NH_3) zugunsten der letzteren entschieden werden, da stets $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ aus primär gebildetem R_3SiOH entstand.

Es gelang, eine Reihe von Hydrazin-Verbindungen des Siliciums erstmalig darzustellen, so vom Typ $\text{R}_3\text{Si}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SiR}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{Kp}_{40\text{mm}}$ 69 °C; C_2H_5 : $\text{Kp}_{20\text{mm}}$ 142 °C; $\text{n-C}_3\text{H}_7$: $\text{Kp}_{20\text{mm}}$ 189 °C; C_6H_5 : Fp 138 °C), $\text{R}_3\text{Si}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{Kp}_{12\text{mm}}$ 115 bis 116 °C; C_2H_5 : $\text{Kp}_{1\text{mm}}$ 103 °C) und $(\text{R}_2\text{SiNH}\cdot\text{NH})_n$.

In Fortführung der Untersuchungen über die Additionsprodukte von Silicium-tetrahalogeniden mit Pyridin (Py) und seinen Homologen³⁾ konnte gezeigt werden, daß das von Trost⁴⁾ beschriebene SiCl_4Py_4 nicht existiert. 2,2'-Dipyridyl(Dipy), 9,10-Phenanthrolin (Phen) und Pyrazin (Pyr) ergeben die Verbindungen SiCl_4Dipy , SiCl_4Phen , $\text{SiHCl}_3\text{Dipy}$, $\text{SiHCl}_3\text{Phen}$, SiBr_4Dipy , SiBr_4Phen , $\text{SiI}_4\text{Phen}_2$ und SiI_4Py_4 . Die Reaktionsfähigkeit der an das Si gebundenen Halogenatome ist in den Additionsverbindungen SiX_4Py_2 merklich gesteigert. Die höheren Siliciumhalogenide wie Si_2Cl_6 , Si_2Br_6 und Si_3Cl_8 werden durch Py gemäß



¹⁾ U. Wannagat u. F. Brandmair, Z. anorg. allg. Chem. 280, 223 [1955].

²⁾ F. Brandmair u. U. Wannagat, ebenda 288, 91 [1956].

³⁾ U. Wannagat u. R. Schwarz, ebenda 277, 73 [1954].

⁴⁾ W. R. Trost, Can. J. Chem. 29, 877 [1951].

aufgespalten. Die Bildungswärmen bei der Reaktion von SiX_4 mit Py liegen für SiCl_4Py_2 bei 29,3, für SiBr_4Py_2 bei 29,6 und für SiI_4Py_4 bei 34,2 kcal/Mol. [VB 927]

GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 26. April 1957

H. ZOLLINGER, Basel: Anwendung von Isotopen in der Chemie der Azofarbstoffe.

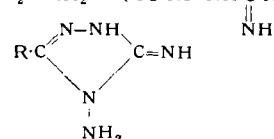
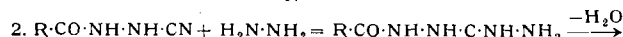
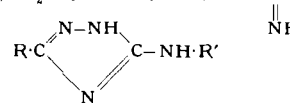
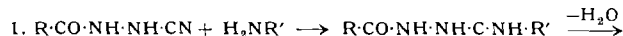
Es wurde über Anwendungen der vor einigen Jahren gefundenen kinetischen Isotopeneffekte bei Azokupplungsreaktionen¹⁾ berichtet. Sie erlauben einerseits bestimmte Aussagen über den Mechanismus dieser Vorgänge, andererseits können sie – vor allem in Bezug auf eine rationelle Anwendung basenkatalytischer Effekte bei technischen Azokupplungen – für die industrielle Verfahrenstechnik der Azofarbstofffabrikation als Grundlage benützt werden. Eine bisher nicht beschriebene Wirkung der kinetischen Isotopeneffekte besteht in der Verschiebung des o/p-Verhältnisses bei Kupplungen von α -Naphthol-Derivaten. So beträgt der Anteil des p-Farbstoffes (Reaktion in 4-Stellung) bei der Kupplung o-Nitrodiazobenzol \rightarrow 1-Naphthol-3-sulfosäure 37,0%, während unter gleichen Reaktionsbedingungen die 2,4-D-1-Naphthol-3-sulfosäure nur 29,2% p-Produkt liefert. Diese Erscheinung läßt sich durch einen andersartigen Mechanismus der Wasserstoffionen-Ablösung aus der 2- bzw. 4-Stellung deuten. [VB 917]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 21. Mai 1957

H. GEHLEN, Potsdam: Über die Bildung von Triazolen aus Nß-Cyansäurehydraziden.

Nß-Cyansäurehydrazide addieren prim. Amine und Hydrazin unter nachfolgendem Wasseraustritt und Bildung von Derivaten des 1,2,4-Triazols.



Bei 2 verläuft die Kondensation wahrscheinlich über eine Tetrazin-Stufe, die dann unter Ringverengung die Triazole liefert.

Die Reaktion 2 verläuft nur mit Cyanhydraziden aliphatischer Säuren. Die Einwirkung von Hydrazin auf acylierte Semicarbazide führt – entgegen früherer Beobachtungen²⁾ nicht zur Bildung der Diamino-triazole (bzw. Amino-imino-triazole); vielmehr wird das acylierte Semicarbazid lediglich verseift, wobei je nach den Versuchsbedingungen entweder Carbohydrazid oder Hydrazo-dicarbonamid unter Hydrazin- bzw. Ammoniak-Abspaltung gebildet werden.

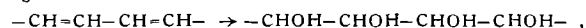
Das durch alkalisches Verkochen von Oxalyl-disemicarbazid entstehende Di-[1,2,4-triazolon-yl-3]5,5' verhält sich fast immer wie eine zweibasische Säure, die bezüglich der Löslichkeit ihrer Salze der Schwefelsäure analog ist und von der auf Grund von Verdrängungsreaktionen angenommen werden kann, daß sie etwas stärker als Oxalsäure ist. [VB 925]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 16. Mai 1957

R. A. RAPHAEEL, Belfast: The Rational Synthesis of Carbohydrazides.

Zur Synthese der Zucker braucht man eine Methode, bei der jeder einzelne Schritt sterisch bestimmt ist. Ein solches Verfahren ist die Hydroxylierung einer Kette mit konjugierten Doppelbindungen:

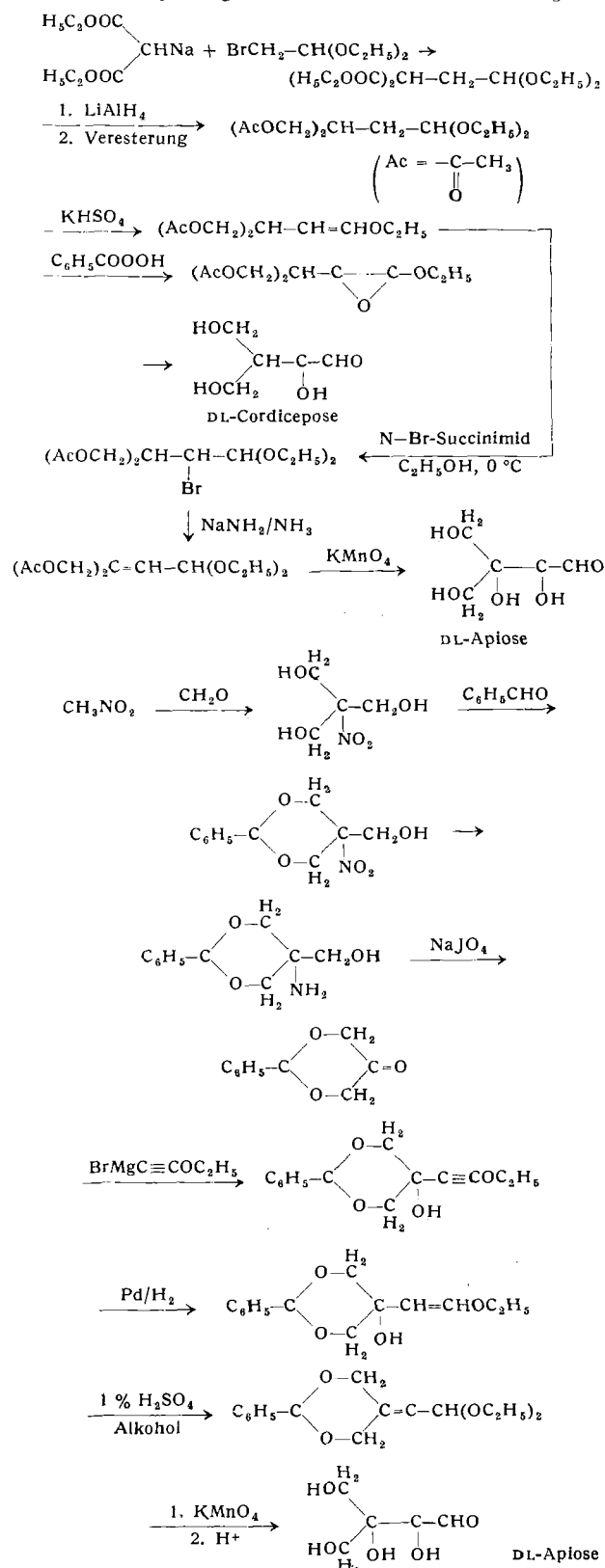


wobei man von sterisch einheitlichen Olefinen ausgehen und sterisch einheitlich oxydieren muß. Einheitliche Olefine sind aus Acetylenen zugänglich, die durch Natrium in flüssigem Ammoniak

¹⁾ Hch. Zollinger, Helv. chim. Acta 38, 1597, 1617, 1623 [1955].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 594, 14 [1955].

ausschließlich zu trans-, mit H_2/Pd zu cis-Olefinen hydriert werden. Die Hydroxylierung ist ebenfalls sterisch einheitlich möglich.



So liefert ein cis-Olefin mit Persäuren, mit $KMnO_4$ oder mit Jod und Silberbenzoat die erythro-Form, mit Osmiumtetroxyd oder mit Jod und Silberacetat in feuchtem Äther die threo-Form. Trans-Olefine verhalten sich umgekehrt. Liegen in einer Molekel Doppel- und Dreifachbindung nebeneinander vor, so greifen Persäuren ausschließlich die Doppelbindung an. Derart lassen sich nacheinander je zwei Hydroxyl-Gruppen gerichtet einführen. Diese Reaktionen ermöglichen einfache Synthesen schwer zugänglicher Kohlenhydrate, z. B. von DL-Apiose und von DL-Cordicepose, daneben auch der in Antibiotica gefundenen Zucker, z. B. Streptose. [VB 921]

Physikalisches Institut Heidelberg

am 10. Mai 1957

H. SCHOPPER, Erlangen: Verletzung der Parität, Ladungskonjugation und Zeitumkehr.

Neben den bekannten Erhaltungssätzen (Energie, Impuls, Drehimpuls) spielen in der Kernphysik Invarianzen gegenüber Vorzeichenwechsel bestimmter Größen eine Rolle: gegen Spiegelung der Raumkoordinaten (Parität), gegen Umkehr der Zeitrichtung (Bewegungsumkehr) und gegen Übergang von positiven zu negativen Energiewerten (Teilchen-Antiteilchen-Konjugation oder Ladungskonjugation, da Antiteilchen entgegengesetzt gleiche Ladung und magnetisches Moment, dagegen gleiche Masse und Spin besitzen, z. B. Elektron-Positron, Proton-Antiproton, aber auch Neutron-Antineutron). Erste Zweifel an der Erhaltung der Parität tauchten auf, als man fand, daß das Θ -Meson und das τ -Meson, die ihrem Zerfall nach nicht dieselbe Parität haben können, innerhalb der Meßgenauigkeit in Masse und Lebensdauer übereinstimmen, also anscheinend identisch sind. Auf Grund theoretischer Überlegungen von Lee und Yang¹⁾ wurden dann Experimente angestellt, welche die Nichterhaltung der Parität bewiesen. Der einfachste Fall ist die β -Emission ausgerichteter radioaktiver Kerne. Invarianz gegen Spiegelung würde Symmetrie der β -Emission in Spinrichtung und entgegengesetzt erfordern. Wu u. a.²⁾ haben dagegen bei der β -Emission von bei tiefen Temperaturen ausgerichteten ^{60}Co -Kernen eine beträchtliche Asymmetrie gefunden. Garwin, Lederman u. a.³⁾ bewiesen die Nichterhaltung der Parität beim π - μ -e-Zerfall mit einer Zähleranordnung, Friedman u. a.⁴⁾ an Photoemulsionen, Abashian, Adair u. a.⁵⁾ an einer Blaskammer mit flüssigem Wasserstoff. Vorr. selbst ermittelte die von ausgerichteten Kernen in Spinrichtung bzw. entgegengesetzt ausgesandte zirkular polarisierte γ -Strahlung und ihre Änderung bei Spinumkehr. Cavanagh in Harwell und Heintze in Heidelberg maßen die Polarisation der β -Emission, wobei die experimentelle Anordnung im letzteren Fall sich durch ihre bestechende Einfachheit auszeichnet. Lee u. a.⁶⁾ haben gezeigt, daß nach diesen Ergebnissen nicht nur die Parität, sondern auch die Ladungskonjugation nicht erhalten bleibt. Noch nicht geklärt ist die Invarianz gegen Zeitumkehr. Bisher wurden die Naturgesetze als unabhängig davon angesehen, ob man sie direkt oder im Spiegel beobachtete. Nach dem derzeitigen Stand muß man bei Beobachtung im Spiegel gleichzeitig zur Welt der Antiteilchen übergehen. [VB 922]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 10. Mai 1957

ULRICH HOFMANN, Darmstadt: Untersuchungen über die Struktur des Graphitoxyds und seine Eignung als Membranelektrode. (Nach Untersuchungen mit A. Clauß, H.-P. Boehm, R. Pläß und Armin Weiss).

Der Gehalt des Graphitoxyds an Hydroxyl-Gruppen konnte aus der chemischen Analyse unter Berücksichtigung des mit Dioxan eluierbaren Wassers und aus der Umsetzung mit Natriumäthylat übereinstimmend ermittelt werden. Er beträgt je nach der Darstellung des Präparats ungefähr 1 OH auf 4 C-Atome. Der Schichtabstand vor und nach der Methylierung mit CH_3N_2 bewies, daß der größte Teil dieser Hydroxyl-Gruppen im Innern der Schichtebenen gebunden sein muß. Zur Erklärung der Säureeigenschaften des Graphitoxyds wird die Annahme vorgeschlagen, daß ein Teil der Hydroxyl-Gruppen in der Enol-Form reagieren kann, in Tautomerie zur Keto-Form.

Durch Eindunstern von Suspensionen aus feinem Graphitoxyd lassen sich Folien herstellen, die in einfacher Weise den Wasserdampfpartialdruck zu messen gestatten⁷⁾. Die Folien sind für Wasserdampf durchlässig, dagegen für Sauerstoff und Stickstoff über eine Dauer von mehreren Wochen praktisch undurchlässig.

Bei der elektrolitischen Überführung sind diese Membranen infolge der hohen Aktivität an H-Ionen oder eingetauchten Kationen in ihrem Innern praktisch nur für Kationen durchlässig⁸⁾. Sie geben pro Zehnerpotenz Aktivitätsunterschied bei H^+ , K^+ , Cs^+ -Ionen von 10^{-5} bis zu nahezu 1 mol. Lösung die Potentialdifferenz von 57–58 mV, bei Ca^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen von 10^{-4} – 10^{-2} mol. Lösung die Potentialdifferenz von 27–30 mV. Bei Alkaloid-Salzlösungen ergeben sich Potentialdifferenzen von 41–45 mV. [VB 926]

¹⁾ Physic. Rev. 104, 254 [1956]. — ²⁾ Ebenda 105, 1413 [1957]. —

³⁾ Ebenda 105, 1415 [1957]. — ⁴⁾ Ebenda 105, 1681 [1957]. —

⁵⁾ Ebenda 105, 1927 [1957]. — ⁶⁾ Ebenda 106, 340 [1957].

⁷⁾ A. Clauß u. U. Hofmann, diese Ztschr. 68, 522 [1956].

⁸⁾ U. Hofmann u. A. Weiss, DBP. Nr. 847363 [1952].