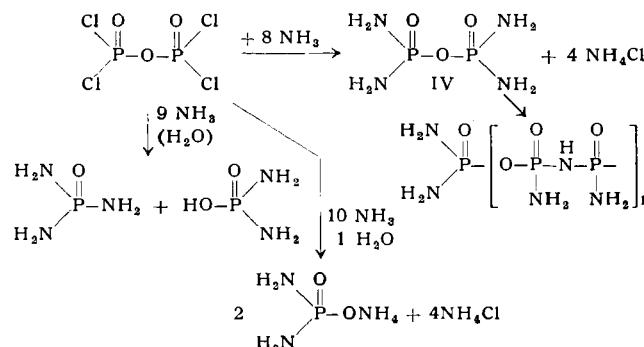
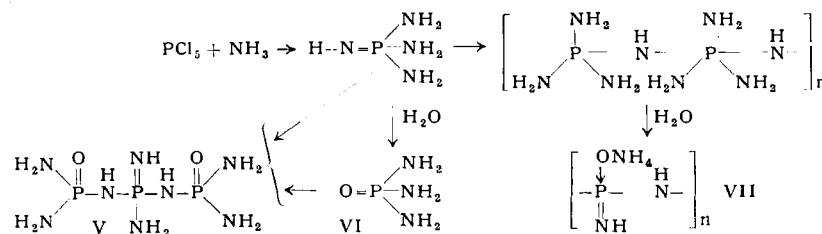


Mit I ist IV isotyp, das aus $P_2O_3Cl_4$ und verflüssigtem NH_3 erhalten werden kann. Diphosphorsäuretetrachlorid kann mit NH_3 nach folgendem Schema reagieren:

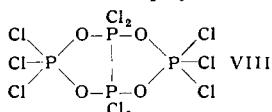


Die entspr. Reaktion von PCl_5 mit NH_3 liefert bei Gegenwart von etwas H_2O die Reaktionsprodukte V, VI und VII.



Phosphornitrilchloride geben analog die Amide, die man mit HCl zu Phosphamenen, $(HNPH)_n$, verschiedenen Polymerisationsgraden kondensieren kann. Diese neigen zur Bildung von komplexen Salzen, z. B. $P_4N_4(NH_3)_3NaG$.

Aus $P_4O_4Cl_{10}$, für das Formel VIII vorgeschlagen wird, entsteht unter geeigneten Bedingungen ein Dekamid, das unter Abspaltung von 2 Mol NH_3 pro Mol des Amids polykondensiert werden kann.



Alle diese Reaktionen lassen sich verstehen aus der Neigung des Phosphors sich entweder mit 4 Liganden zu umgeben (sp^3 -Funktion mit geringem Doppelbindungsanteil) oder mit 5 Liganden (mit reinen Einfachbindungen nach Van Wazer). [VB 933]

Göttinger Chemische Gesellschaft

am 20. Juni 1957

J. EGGERT, Zürich: Stand der photographischen Entwicklung in Theorie und Praxis.

Ursprünglich wurden die latent belichteten Schichten physikalisch entwickelt; *Daguerre* bediente sich bei seinem AgJ-Spiegeln einer trockenen Hg-Dampf-Entwicklung, *Tabot* bei seinem AgJ-Papier einer Naßbehandlung mit „Gallosilbernitrat-Lösung“. Die durch das Licht gebildeten Keime sollten die Zentren für den Niederschlag der in Übersättigung zugeführten Metallatome darstellen. Ein ähnlicher Mechanismus wurde später für die chemische Entwicklung angenommen. Für die (nasse) physikalische Entwicklung ist zwar allein die Zahl der Keime, nicht ihre chemische Natur und ihre Größe maßgebend, doch dauerte es geraume Zeit, bis *Volmer* die Theorie aufstellte, daß die chemische Entwicklung in einer heterogenen Katalyse des Reduktionsvorganges besteht, und daß die Metallabscheidung lediglich eine sekundäre Folgereaktion darstellt. Ferner ist der Entwicklungsvergang kein Problem des chemischen Gleichgewichts, das immer auf Seiten des metallischen Silbers und des oxydierten Entwicklers liegt, sondern eines der chemischen Kinetik, weil die Entwicklung abgebrochen wird, wenn sich maximale Unterschiede zwischen unbefeuerten und belichteten Schichtstellen ausgebildet haben.

Konstitutiv glaubte man zunächst im Sinne der Regel von *Anderesen-Lumière-Kendall*, daß nur Disubstitutionsprodukte des Benzols mit OH^- und (oder) NH_2^- -Gruppen in para- oder ortho-Stellung am Kern als chemische Entwickler arbeiten. Doch besitzt diese Regel viele Ausnahmen, einmal einige Metall-Ionen verschiedener Wertigkeit, dann aber auch Stoffe wie das 1-Phenyl-3-pyrazolidon („Phenidon“). Auch die Größe des Redoxpotentials von Entwicklerlösungen ist wohl eine notwendige aber keine hin-

reichende Bedingung, wie kinetische Überlegungen zeigen. So ist die Größe des ζ -Potentials am Silberhalogenid als Potentialbarriere entscheidend für das kinetische Verhalten der Entwickler, wie besonders *James* und *Levenson* nachwiesen. Schließlich ist der Vorgang durch die Zahl der Keime kritischer Größe beeinflußt (Schwarzschild- und *Cabannes-Hoffmann-Effekt*.)

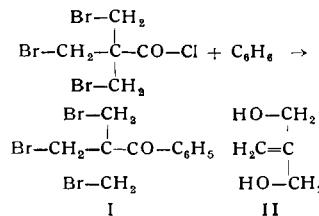
Praktisch wird meist mit Mehrstoffentwicklern gearbeitet, an denen man Superadditivität beobachtet. Neuerdings gewinnt hierbei als Komponente neben Hydrochinon das genannte „Phenidon“ gegenüber „Metol“ Bedeutung. Für Zwecke der Reproduktionstechnik haben sich die „Lith“- (oder Paraformaldehyd-)Entwickler eingeführt. [VB 944]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 11. Juli 1957

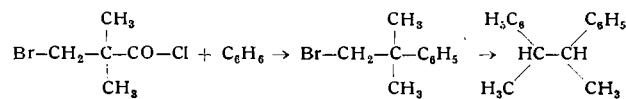
F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg: Derivate des Pentaerythrins.

Das Tribrom-Derivat des Pentaerythrins ergibt bei der Oxydation mit HNO_3 Tribrom-pivalinsäure. Während Pivalinsäurechlorid bei der Friedel-Crafts-Reaktion unter CO-Abspaltung isobutylierte Aromaten liefert, ergibt das Tribrom-pivalinsäure-Derivat halogenierte Alkyl-aryl-ketone, z. B.



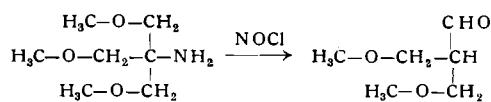
I wird mit verdünntester Lauge hydrolytisch gespalten, wobei Benzoësäure und II entstehen. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über eine Art Neopentyl-Umlagerung. Kinetische Messungen beweisen einen Primärangriff am Halogen.

Monobrom-pivalinsäure reagiert wie Pivalinsäure. Es bilden sich unter CO-Abspaltung alkylierte Aromaten. In einem zweiten Schritt reagiert das Halogen der Seitenkette:



Dibrom-pivalinsäure reagiert uneinheitlich und ergibt schlecht trennbare Gemische.

Ausgehend vom Trimethoxy-pentaerythrit kann man Trimethoxy-pivalinsäure gewinnen, deren Schmidtscher Abbau Trimethoxy-isobutylamin liefert. Dieses geht unter Behandlung mit $NOCl$ unter Umlagerung in Dimethoxy-dimethyl-acetaldehyd über:



Trimethoxy-pentaerythrit kann nach Oppenauer in Trimethoxy-pentaerythrose übergeführt werden. [VB 955]

Chemische Gesellschaft Marburg/Lahn

am 5. Juli 1957

RICHARD KUHN, Heidelberg: Über die Furanose-Formen der Zucker.

Eine wäßrige Lösung von krist. Fruchtzucker (Gleichgewichtsdrehung: -92°) enthält nur wenige Prozente α -Fructofuranose. Eine Lösung in Dimethylformamid (Gleichgewichtsdrehung: -22°) enthält ca. 80 % α -Fructofuranose. Dies wurde u. a. mit *H. Grassner* durch Permethylierung mit CH_3I und Ag_2O bewiesen (Fp und Misch-Fp des Furonamids mit dem entsprechenden Derivat aus Octamethylsaccharose: $99-100^\circ C$). Aus der Lösung in Dimethylformamid läßt sich die freie α -Fructofuranose in Substanz (ca. 80 %) im Gemisch mit ca. 20 % der α -Fructopyranosen gewinnen. Die Aktivierungsenergie für den Übergang Pyranose \rightarrow Furanose beträgt ca. 21 kcal/Mol (in Dimethylformamid)¹⁾.

Bei Methylierungsversuchen in Dimethylsulfoxid ergab sich, daß dieses CH_3I addiert. Man erhält ein Trialkyl-sulfoxo-

¹⁾ Die Prof. Dr. B. Helferich zu seinem 70. Geburtstag gewidmete Arbeit befindet sich im Druck (Liebigs Ann. Chem.).