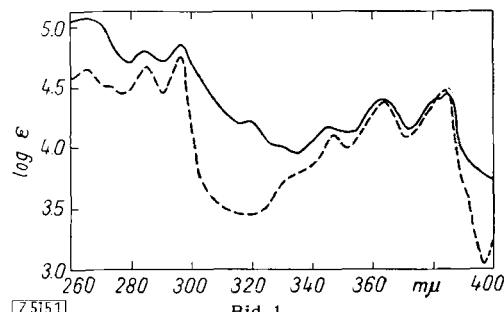


### Bestimmung von 3,4-Benzpyren in den Abgasen von Dieselmotoren

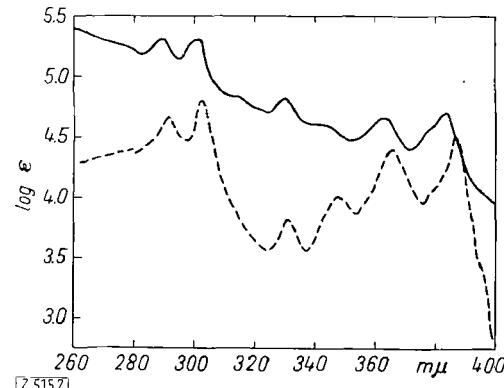
Von K. JOHNE, I. KLEISS und Dr. A. REUTER\*)

Battelle-Institut, Frankfurt am Main

Bei Arbeiten über die Bestimmung carcinogener Stoffe in Abgasen von Dieselmotoren fanden wir, daß die chromatographische Trennung der Schwebstoff-Filter-Extrakte an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule von Kotin, Falk und Thomas<sup>1)</sup> nicht immer ausreicht. 3,4-Benzpyren und 1,12-Benzperlyen erschienen gemeinsam in derselben Fraktion. Da UV-Absorption (320 bis 400  $\mu\text{m}$ ) und Fluoreszenz beider



3,4-Benzpyren, abgetrennt vom Auspuffrauß. — eigene Meßkurve  
---- aus Literatur



1,12-Benzperlyen, abgetrennt vom Auspuffrauß. — eigene Meßkurve  
---- aus Literatur

Substanzen sehr ähnlich sind, kann leicht ein zu hoher Benzpyren-Gehalt angenommen werden. Die Benzpyren-Fraktion enthält auch noch weitere, z.T. blau fluoreszierende Substanzen. Unsere Methode<sup>2)</sup> zur 3,4-Benzpyren-Bestimmung wurde daher in Anlehnung an Wieland und Kracht<sup>3)</sup> weiterentwickelt.

Die Probenahme wurde von Marterstock und Reuter<sup>2, 4)</sup> beschrieben. Die dabei anfallenden Schwebstoff-Filter, die etwa 0,5 bis 2 g Dieselrauß-Niederschlag enthielten, werden wie bisher mit Benzol extrahiert und die Extrakte nach Abdestillieren der Haupt-

Menge Benzol auf dem Wasserbad eingedampft. Die Rückstände (bis zu 300 mg), die außer den Aromaten viel ölige und phenolische Bestandteile enthalten, werden in wenig Cyclohexan gelöst und zur Vorreinigung auf eine 5 cm lange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule („ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Woelm, neutral, Aktivitätsstufe 1“) gebracht, dann mit Benzol und anschließend mit Äther ausgewaschen, eingedampft und in Cyclohexan gelöst.

Die Cyclohexan-Lösung des gereinigten Extraktes wird auf eine 15 cm lange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule gebracht und mit Petroläther/Äther (10:1) so lange entwickelt, bis die das 3,4-Benzpyren enthaltende Zone etwa 15 cm lang ist. Die Fraktionen werden mit Äther ausgewaschen und fraktioniert aufgefangen. Die Aufteilung der Fraktionen geschieht nach der Fluoreszenzfarbe im UV. Wir fanden das 3,4-Benzpyren stets in der dritten, stark violett fluoreszierenden Zone. Lag eine größere Menge Extrakt zur Analyse vor, so mußte die dritte Fraktion durch nochmaliges Chromatographieren an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachgereinigt werden. Die 3,4-Benzpyren enthaltende Fraktion wurde eingedampft und zur papierchromatographischen Trennung in Äther aufgenommen.

Die papierchromatographische Trennung gelingt am besten mit acetyliertem Papier<sup>5)</sup> („Filtrerpapier Schleicher und Schüll 2043 b-acetyliert“). Es wird aufsteigend und eindimensional bei Zimmertemperatur gearbeitet. Die Laufzeit beträgt 18 bis 20 h. Als Lösungsmittel dient Methanol/Äther/Wasser (4:4:1). Gute Trennung und scharfe Entwicklung der Flecken erhielten wir bei 0,1 bis 20  $\gamma$  3,4-Benzpyren. Besonders 1,12-Benzperlyen wird sauber abgetrennt, da der  $R_F$ -Wert etwa doppelt so groß ist. 0,1  $\gamma$  3,4-Benzpyren ist an der Fluoreszenz deutlich erkennbar und mit Hilfe von Vergleichskonzentrationsreihen gut abschätzbar.

Zur quantitativen Auswertung schnitten wir die mit einer UV-Lampe sichtbar gemachten und mit Bleistift markierten Flecken aus und extrahierte zunächst durch Auskochen mit Äther und dann mit Methanol-Pyridin (10:1). Den Extrakt dampften wir ein, lösten mit Cyclohexan und füllten im Meßkolben mit Cyclohexan auf. Zur quantitativen Messung genügt manchmal die Messung der UV-Extinktion der Lösungen bei 364 und 384  $\mu\text{m}$ . Wir empfehlen jedoch die Aufnahme des UV-Spektrums von 270 bis 390  $\mu\text{m}$ , da besonders einige spezifische Absorptionsbanden zwischen 270 und 310  $\mu\text{m}$  eine gute Kontrolle der Reinheit der gewonnenen 3,4-Benzpyren-Fraktionen ermöglichen. Die Bilder 1 und 2 zeigen derartige UV-Spektren von Papierfleckens-Extrakten; zum Vergleich sind die Spektren von 3,4-Benzpyren und 1,12-Benzperlyen aus der Literatur<sup>5)</sup> angegeben.

Nach diesen Methoden läßt sich 3,4-Benzpyren bis zu 0,1  $\gamma$  von 0,5 bis 2 g Dieselrauß abtrennen, einwandfrei identifizieren und quantitativ bestimmen.

Das Analysenverfahren wurde im Rahmen eines Ringversuches mit verschiedenen Dieselmotoren, der im Auftrage des Bundesministers für Verkehr, Bonn/Rhein, ausgeführt wurde, erarbeitet. Wir danken für die Genehmigung zur Veröffentlichung.

Eingegangen am 23. September 1957 [Z 515]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr erscheint.  
1) Kotin, Falk u. Thomas, A. M. A. Arch. ind. Hygiene occup. Med. 9, 163 [1954]. — 2) Marterstock u. Reuter, Erdöl u. Kohle 10, 377–382 [1957]. — 3) Wieland u. Kracht, diese Ztschr. 69, 172 [1957]. — 4) Marterstock u. Reuter, Motortechn. Z. 18, 132 [1957]. — 5) Friedel u. Orchin: Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1951.

## Versammlungsberichte

### XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie

18. bis 24. Juli 1957 in Paris

Aus den Vorträgen:

A. W. ADAMSON, Los Angeles: Diffusion und Selbstdiffusion in wäßrigen Rohrzuckerlösungen und in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen.

Für wäßrige Rohrzuckerlösungen wurden die binären und die beiden Selbstdiffusionskoeffizienten, letztere mit  $^{14}\text{C}$  (Zucker) und  $^{18}\text{O}$  (Wasser) als Tracer, im gesamten Konzentrationsbereich bestimmt. Außer im Fall des  $^{18}\text{O}$  entspricht die Abhängigkeit von der Viscosität der Lösung nicht den theoretischen Erwartungen. Die Diffusion von  $^{18}\text{O}$  und H bzw. D ist für eine lückenlose Mischungsreihe  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  gemessen worden. Während auch hier die Diffusion von  $^{18}\text{O}$  der Viscositätsregel folgt, weist der Diffusionskoeffizient für Protium bei 50 %  $\text{D}_2\text{O}$  ein tiefes Minimum auf. Die Messungen zeigen, daß am Transport von Sauerstoff- und Wasserstoff-Atomen wesentlich kompliziertere Mechanismen als die Diffusion von Wassermolekülen beteiligt sind. Eindeutige Erklärungen sind bisher nicht möglich.

G. ALBIERO und V. SANTORO, Padua: Herstellung von markierten organischen Präparaten durch  $^{14}\text{C}$ -Bildung.

Reserpin  $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_9\text{N}_2$  wurde mit  $^{14}\text{C}$  markiert durch direkte Einwirkung von Neutronen auf ein Salz des Reserpins mit Ditetrazol-dihydrotetrazin  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_{12}$ .

Die Substitution von  $^{12}\text{C}$ -Atomen durch  $^{14}\text{C}$ -Atome, die durch Reaktion ( $n, p$ ) aus den Stickstoff-Atomen der Substanz entstehen, liefert ein in der ganzen Molekel markiertes Produkt.

Das nach Bombardierung mit Neutronen aus dem Salz wieder isolierte und bis auf eine konstant-spezifische Aktivität gereinigte Reserpin enthielt 10 % des gebildeten  $^{14}\text{C}$ .

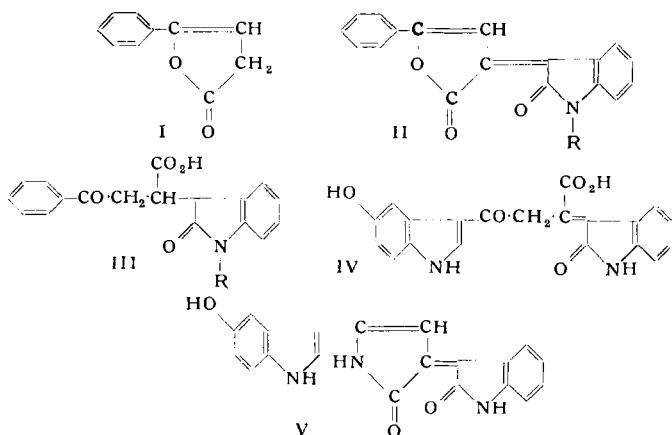
Die spezifische Aktivität des Reserpins nach 4wöchentlicher Bestrahlung des Salzes mit einem Strom von  $5 \cdot 10^{11} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  war 30 Zerfälle/min. Es wird weiterhin versucht, eine höhere spezifische Aktivität zu erhalten.

K. F. ALEXANDER, Dresden: Zur Theorie der Thermo-diffusion in flüssigen organischen Mischungen.

Die Thermo-diffusion in binären flüssigen Mischungen wird durch „phänomenologische“ Überführungswärme bestimmt. Ein einfaches kinetisches Modell gestattet es, eine Beziehung zwischen dieser Größe und den analog definierten „kinetischen“ Überführungswärmern der beiden Komponenten aufzustellen. Für flüssige Mischungen und Lösungen organischer Stoffe läßt diese Beziehung Folgerungen auf Größe, Vorzeichen und Temperaturabhängigkeit des Thermo-diffusionsfaktors zu. Diskutiert wird der Einfluß zwischenmolekularer Wechselwirkung, des Molekularvolumens und Molekulargewichts und der molekularen Beweglichkeiten. Die meisten Folgerungen konnten experimentell bestätigt werden.

R. T. S. BEER, Liverpool: Das Pigment von *Chromobacterium violaceum*.

Benzoylpropionsäure wird durch Essigsäureanhydrid in das Lacton (I) überführt<sup>1)</sup>, das leicht mit Isatin oder 1-Methylisatin kondensiert. Die tiefroten Produkte (II, R = H oder CH<sub>3</sub>) geben mit Zinkstaub in wäßrigem Alkali die Säuren (III, R = H oder CH<sub>3</sub>). Ausgehend von 5-Methoxy-3-indolyl-γ-oxobuttersäure war es möglich, analog das Trimethyl-Derivat der C<sub>20</sub>-Säure zu synthetisieren<sup>2), 3)</sup>, die bei reduzierender, hydrolytischer Spaltung von Violacein entsteht. Die Struktur der instabilen, gelben, festen Substanz<sup>4)</sup>, die man aus Violacein mit Alkali erhält, wird wahrscheinlich durch IV am besten beschrieben<sup>5)</sup>. Für Violacein selbst wird vorläufig Struktur V vorgeschlagen.



F. BENESOVSKY, R. KIEFFER und H. NOWOTNY, Reutte/Tirol und Wien: Hochschmelzende Silicoboride der Übergangsmetalle V, Nb, Ta, Mo und W.

In den Zweistoffen V–B, Nb–B, Ta–B wird eine isotopie Kristallart mit der ungefähren Zusammensetzung Me<sub>2</sub>B (Me = Metall) nachgewiesen. Die als β'-Phase beschriebene Kristallart<sup>6)</sup> im Zweistoff Nb–B ist NbO. In den Dreistoffen V–Si–B, Mo–Si–B und W–Si–B wird eine ternäre Phase der Zusammensetzung Me<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>B)<sub>3</sub> mit T<sub>2</sub>-Struktur gefunden. Das Verhältnis von Si:B ändert sich bei den Silicoboriden der 5a- und 6a-Gruppe systematisch. Mit zunehmendem Atomgewicht innerhalb einer Gruppe verschiebt sich dieses Verhältnis zu Silicium. Folgende T<sub>2</sub>-Phasen existieren: V<sub>5</sub>(B<sub>1/2</sub>Si<sub>1/2</sub>)<sub>3</sub>–Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>–Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>–Mo<sub>5</sub>(B<sub>2/3</sub>Si<sub>1/3</sub>)<sub>3</sub>–W<sub>5</sub>(B<sub>1/2</sub>Si<sub>1/2</sub>)<sub>3</sub>. Die Aufteilung der Phasenfelder bei 1600 °C im Dreistoff Mo–Si–B, teilweise auch bei W–Si–B wird ermittelt. In beiden Fällen ist die T<sub>2</sub>-Phase die beherrschende Kristallart. Im Zweistoff B–Si ist Bor in festem Silicium unter Gitterkontraktion löslich. Ferner läßt sich die Existenz eines horreichen Silicoborids (SiB<sub>>10</sub>) wahrscheinlich machen.

M. BENTOV und E. D. BERGMANN, Israel: 5-Amino-2,4-dinitro-fluorbenzol, Reagens zur Identifizierung von Aminosäuren.

Das 5-Amino-2,4-dinitro-fluorbenzol wurde durch Nitrieren des 3-Fluor-acetanilids und Entacetylierung hergestellt. Es reagiert in Gegenwart von Natriumbicarbonat oder -carbonat mit den freien Amino-Gruppen der Aminosäuren, etwas langsamer mit den aromatischen Hydroxyl-Gruppen. Das Reagens, das dem 2,4-Dinitro-fluorbenzol von Sanger ähnlich ist, jedoch im aromatischen

<sup>1)</sup> Kugel, Liebigs Ann. Chem. 299, 54 [1898].

<sup>2)</sup> Barrett, Beer, Dodd u. Robertson, unveröffentl.

<sup>3)</sup> Ballantine u. Mitarb., J. Chem. Soc. [London] 1957, 2222.

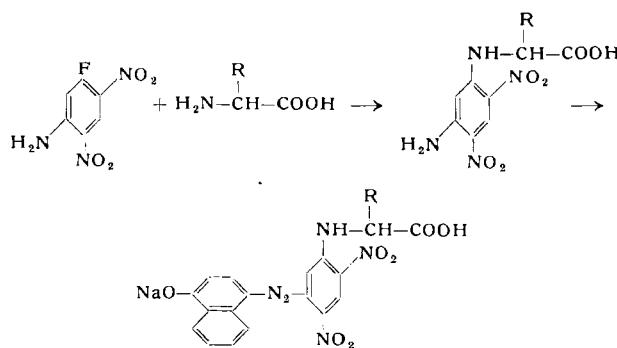
<sup>4)</sup> Wrede u. Swane, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 186, 532 [1937].

<sup>5)</sup> Ballantine, Barrett, Beer u. Robertson, unveröffentl.

<sup>6)</sup> L. H. Andersson u. R. Kiesling, Acta chem. Scand. 4, 160 [1950].

Kern eine zusätzliche polare Gruppe enthält, führt zu gut kristallisierten Dinitro-aminophenyl-Derivaten; die Absorptionsbande der Dinitrophenyl-Derivate ist durch Einführung der Amino-Gruppe von 350 mμ nach 400 bis 410 mμ verschoben.

Die zusätzliche Amino-Gruppe ermöglicht die Diazotierung der Derivate der Aminosäuren und die Kupplung der erhaltenen Diazonium-Salze z. B. mit α-Naphthol. Die Reaktion gelang in



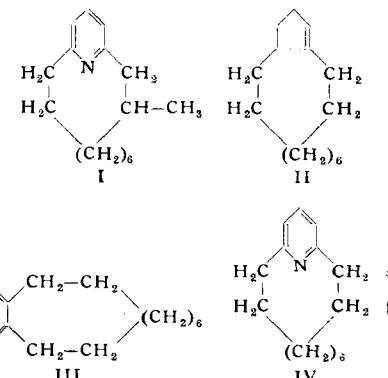
Lösung oder auf dem Papierchromatogramm und hat sehr farbstarke Azofarbstoffe ergeben, die der quantitativen Bestimmung durch Kolorimetrie oder Spektrophotometrie zugänglich sind.

Bei der Papierchromatographie der Derivate wurde am besten mit Wasser gesättigter Butylalkohol als bewegliche Phase verwendet.

K. BIEMANN, G. BÜCHI und B. H. WALKER, Cambridge, Mass. (USA): Struktur und Synthese von Muscopyridin.

Vor einiger Zeit war aus dem Moschus eine optisch aktive, basische Substanz C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N isoliert worden, die durch Abbau als ein 2,6-dialkiertes Pyridin-Derivat erkannt und Musco-pyridin genannt wurde<sup>7)</sup>.

Auf Grund biogenetischer Überlegungen, die für das Museon entwickelt wurden, wurde Struktur I für das Muscopicridin vorgeschlagen und durch Totalsynthese bewiesen: Ausgehend vom Cyclododecanon wurde durch Stöbbe-Kondensation, Cyclisation, Decarboxylierung und Wolff-Kishner-Reduktion der bicyclische Kohlenwasserstoff II dargestellt. Ringerweiterung im Zuge einer modifizierten Schmidt-Reaktion und nachfolgende Dehydrierung ergab 2,3- und 2,6-Decamethylenpyridin (III bzw. IV) in 16 bzw. 17,6 % Ausbeute vom Fp 23 bzw. 15 °C. Das N-Oxyd des 2,6-Isomeren IV wurde mit Essigsäureanhydrid in die α-Acetoxy-Verbindung und nach Hydrolyse und Chromsäure-Oxydation in das α-Keto-Derivat übergeführt. Dieses wurde mit Kalium-tert.-butylat und Methyljodid direkt methyliert und das durch sorgfältige Chromatographie isolierte, am β-C-Atom monomethylierte Produkt der Wolff-Kishner-Reduktion unterworfen. Das IR-Spektrum des so erhaltenen racemischen Produktes war identisch mit dem des natürlichen Muscopicridins (in Lösung) und hatte gleichen Brechungsindex und Dichte. Optische Spaltung der synthetischen Base und Mischschmelzpunkt der Picrolonate vervollständigte den Identitätsbeweis. Durch diese übersichtliche Synthese ist die für das Muscopicridin vorgeschlagene Struktur I bewiesen.



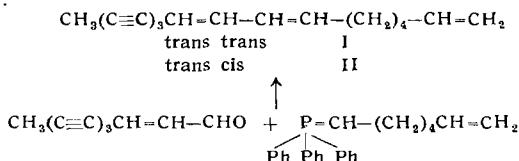
F. BOHLMANN, Braunschweig: Struktur und Synthese von Polyinen aus Kornblume und Beifuß.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß dem als Centaur X bezeichneten Kohlenwasserstoff Struktur I zukommt<sup>8)</sup>, wurde diese Verbindung ebenso wie der Begleiter, das cis,trans-Isomere II,

<sup>7)</sup> H. Schinz, L. Ruzicka, U. Geyer und V. Prelog, Helv. chim. Acta 29, 1524 [1946].

<sup>8)</sup> F. Bohlmann, E. Inhoffen u. P. Herbst, Chem. Ber. 90, 124 [1957].

synthetisch dargestellt. Beide waren mit den Naturstoffen identisch:



Die Untersuchung der Wurzeln der Kornblume ergab eine Reihe neuer Polyine, deren Struktur erst zum Teil aufgeklärt werden konnte. Neben dem Trideca-tetraen(3.5.7.9)-dien(1.11) wurde ein En-diin-dien-alkohol der Kettenlänge C<sub>14</sub> sowie ein Triin-dien-ol isoliert. Weiter enthalten die Extrakte ein En-triin-dien sowie 2 weitere noch nicht eindeutig charakterisierte Polyine. Bemerkenswert scheint, daß die Arten der ältesten Sektion der Gattung Centaurea, die Sektion Centaurium, andere Polyine enthalten als die übrigen Arten.

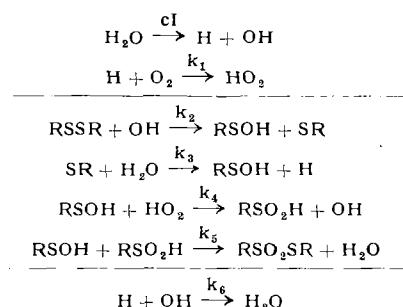
E. A. BRAUDE †, C. F. CULLIS, F. R. F. HARDY und  
D. W. TURNER, London: *Der Angriffspunkt von Sauerstoff  
bei Verbrennungsprozessen* (vorgelebt von F. E. F. Hardy).

Unterhalb von etwa 400 °C ist Kohlenmonoxyd ein wichtiges Endprodukt der Kohlenwasserstoff-Verbrennung. Brennt man eine verhältnismäßig große Kohlenwasserstoff-Moleköl mit einem Unterschub an Sauerstoff, so sollte im gebildeten Kohlenmonoxid dasjenige Kohlenstoff-Atom überwiegen, an dem der Sauerstoff zuerst angreift. Verfahren zur Synthese von 2-Methylpentan wurden entwickelt, mit deren Hilfe die Position des Kohlenstoff-Skelettes durch  $^{14}\text{C}$  markiert werden kann. Diese markierten Verbindungen wurden mit einem Sauerstoff-Unterschub bei 242 °C und 380 °C verbrannt und das gebildete Kohlenmonoxyd über Kupferoxyd weiteroxydiert. Nach Absorption des entstandenen Kohlendioxyds in einer Phenyllithium-Lösung wurde seine spezifische Aktivität durch Messung in der flüssigen Phase bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei beiden Temperaturen Kohlenmonoxyd vorzugsweise aus den Kohlenstoff-Atomen 3 und 4 gebildet wird.

R. BRDIČKA und Z. SPURNÝ, Prag: Kinetik der Cystin-Oxydation in wässrigen Lösungen unter Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme von Cystin in den bestrahlten, Sauerstoff enthaltenden wässrigen Lösungen ist der Wurzel aus der Cystin-Konzentration proportional. Die mit der Anfangskonzentration von Cystin steigende Reaktionsausbeute, bezogen auf die Cystinabnahme (das Endprodukt ist wahrscheinlich Disulfoxid), spricht für eine Kettenreaktion.

Es wurde folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:



Mit Hilfe der Bedingung für den stationären Zustand ergibt sich für die Gesamtreaktion

$$-\frac{d[RSSR]}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3} c I} \sqrt{[RSSR][O_2]}$$

Durch Versuche mit zwei  $^{60}\text{Co}$ -Strahlern verschiedener Intensitäten wurde bewiesen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit tatsächlich noch der Wurzel aus der Bestrahlungintensität sowie aus der Sauerstoff-Konzentration proportional ist.

M. BRENNER, Basel: Ein neuer Weg der Peptid-Synthese.

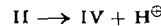
Die Umlagerung von O-(Aminoacyl)-salicylsäureamiden zu Salicylaminoäureamiden<sup>9)</sup> verläuft über eine cyclische anionische Zwischenstufe (I)<sup>10, 11)</sup>. Diese wird durch den starren aromatischen Ring der Salicylsäure stabilisiert. Eine ähnliche Stabilisierung

<sup>9)</sup> M. Brenner u. Mitarbb., Experientia [Basel] 11, 397 [1955].

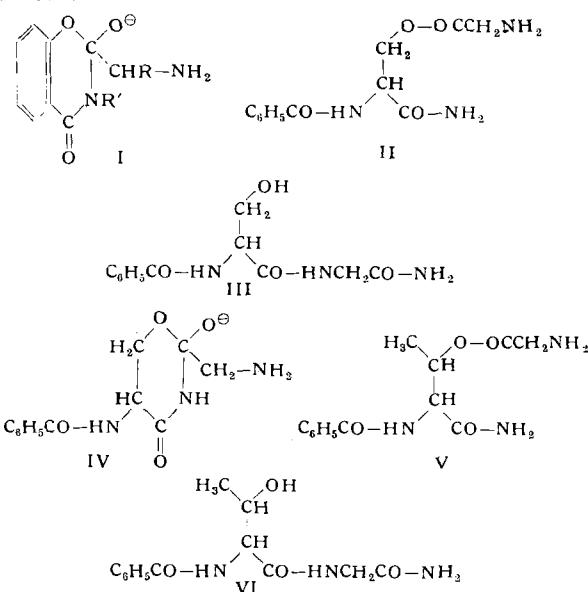
<sup>10)</sup> M. Brenner, diese Ztschr. 69, 102 [1957].

<sup>11)</sup> M. Brenner u. Mitarbb., Helv. chim. Acta 40, 1497 [1957].

sierung fehlt, wenn man von Derivaten aromatischer  $\beta$ -Oxysäuren (Salicylsäure) zu solchen von aliphatischen  $\beta$ -Oxysäuren übergeht. Dementsprechend erhält man z. B. aus O-Glycyl-N-benzoyl-serinamid (II) unter Bedingungen, die in der aromatischen Reihe zur Umlagerung führen (wässriges Bicarbonat, Triäthylamin in  $\text{CHCl}_3$ ), kein N-Benzoyl-seryl-glycinamid (III). Letzteres entsteht aber glatt, wenn die Ausbildung der anionischen Zwischenstufe IV nach



durch starke Basizität des Mediums erzwungen wird (K-tert.-Butylat in tert. Butanol). Analog geht die Threonin-Verbindung (V) in N-Benzoyl-threonyl-glycinamid (VI) über. N-Benzoyl-serinamid und N-Benzoyl-threoninamid sind Modelle von Peptiden, welche eine  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -aminosäure enthalten. Aminoacylierung der OH-Gruppe und nachfolgende Einlagerung des Aminoacyl-Restes in die Carboxyl-ständige Peptid-Bindung am Rest der Oxy-aminosäure bewirkt Verlängerung der Peptid-Kette unter gleichzeitiger Regeneration der OH-Gruppe. Zur Bezeichnung dieser Reaktionsfolge, die man theoretisch beliebig oft wiederholen kann, wird der Ausdruck „Aminoacyl-Einlagerung“ vorgeschlagen<sup>11)</sup>. Die Aminoacyl-Einlagerung unterscheidet sich prinzipiell von der Aminoacyl-Anlagerung (gebräuchliche Methoden der Peptidsynthese von *Th. Curtius* und *E. Fischer*). Das um einen Aminosäure-Rest verlängerte homologe Peptid trägt bei Verwendung des Anlagerungs-Prinzips den neuen Aminoacyl-Rest an einem Ende der ursprünglichen Kette; im Falle der Einlagerung dagegen bleiben beide Ketten-Enden unverändert. Wiederholt man die Aminoacyl-Anlagerung, so ändert sich auch der Reaktionsort. Bei der Einlagerung bleibt er an derselben Stelle stehen. Dieser letztere Unterschied erscheint vom biochemischen Gesichtspunkt aus besonders bedeutsam.



V. CARASSITI, Bologna: Trennung optischer Antipoden durch Diffusion in optisch aktiven Lösungsmitteln.

Die integralen Diffusionskoeffizienten der optischen Isomere eines Komplexsalzes (Triäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid) sind in wäßriger Lösung die gleichen, sie unterscheiden sich jedoch voneinander, wenn dem optisch inaktiven Lösungsmittel ein optisch aktiver Zucker zugesetzt wird. Je höher die Konzentration des Zuckers, desto deutlicher treten die Unterschiede hervor. Auch in der Diffusion des Raemeats kommt zum Ausdruck, daß die Komponenten unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aufweisen.

P. A. McCUSKER, Notre Dame, Indiana (USA): Disproportionierung und Isomerisation von organischen Bor-Verbindungen.

Während bekanntlich Alkylbordichloride und Alkylbordifluoride  $\text{RBX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ) nicht ohne weiteres disproportionieren, zerfallen Dialkylborechloride über  $100^\circ\text{C}$  nach:

$$2 R_2BCl = R_2B + RBCl_2$$

Bei den Alkylborsäureestern tritt auch bei Verbindungen des Typs  $\text{RB}(\text{OR})_2$  um  $150^\circ\text{C}$  Disproportionierung ein:

$$3 \text{ RB(OR')}_3 = \text{R}_3\text{B} + 2 \text{ B(OR')}_3$$

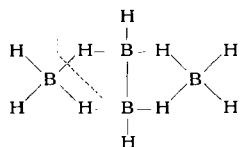
Aus den Dialkylbersäureanhydriden  $(R_2B)_2O$  entstehen bei der fraktionierten Destillation Alkylboroxole neben Bortrialkylen:

$$3(R_2B)_2O = R_2B + (RBO)_3$$

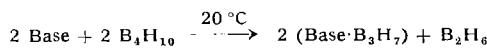
Ferner wurde über die Isomerisierung von  $\alpha$ -verzweigten Bortrialkylen berichtet. Beim Erhitzen unter Rückfluß auf 125 °C entstehen beispielsweise aus dem Bortri-*sek.*-butyl bzw. dem Bortri-isopropyl die entsprechenden Bortrialkyle mit normalen Kohlenwasserstoff-Ketten. Das in der Literatur beschriebene Bortri-butyl soll überhaupt nicht existenzfähig sein (IR-Spektrum). Isomerisation der Alkyl-Gruppe tritt auch bei Alkylboroxolen (bei 200 °C; Gleichgewicht:  $(RBO)_3 = R_3B + B_2O_3^{12})$ ) und bei den Alkylbordichloriden (z. B. t-Butylbordichlorid) ein.

L. J. EDWARDS, W. V. HOUGH und M. D. FORD, Callery, Pa. (USA): Spaltung des Tetraborans durch Lewis-Basen.

Die Spaltung des Tetraborans  $B_4H_{10}$



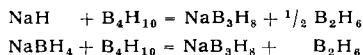
gelingt bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen (abhängig von der Basenstärke) mit Hilfe von Lewis-Basen (Äthern, Aminen, Thioäthern) analog der Bildung von Borin ( $BH_3$ )-Additionsprodukten aus Diboran  $B_2H_6$  nach folgender Gleichung:



Ein Basenüberschuß bewirkt Entzug aller möglichen Anteile  $BH_3$  aus dem primär gebildeten Borwasserstoff  $B_3H_7$ , so daß neben  $H_3B$ -Base Verbindungen der Zusammensetzung  $HB \cdot xBase$  erhalten werden. Der Borwasserstoff  $B_3H_7$ , ein neuer Vertreter der Reihe  $B_nH_{n+4}$  (für  $n = 3$ ), bildet beispielsweise mit Tetrahydrofuran eine Verbindung der Formel  $B_3H_7 \cdot OC_4H_8$  ( $F = 39^\circ C$ ) bzw. mit Trimethylamin eine außerordentlich stabile Verbindung  $B_3H_7 \cdot N(CH_3)_3$ . Von dieser in Äthern wenig löslichen, in Wasser unlöslichen und thermisch bis 300 °C stabilen Verbindung wurde eine Röntgenstrukturanalyse gemacht. Das Trimethylamin-Triboran hydrolysiert selbst mit stärkeren Säuren bei erhöhter Temperatur nur langsam; es kann aus Alkoholen umkristallisiert werden.  $B_3H_7$  ist eine stärkere Lewis-Säure als  $BH_3$ . Es gelingt, aus N-Trimethylborazin  $H_3B \cdot N(CH_3)_3$  mit Hilfe von Tetraboran  $B_4H_{10}$  die schwächere Säure  $H_2B$  als Diboran  $B_2H_6$  frei zu machen:



Natriumhydrid  $NaH$ , Natriumborhydrid  $NaBH_4$  oder auch Natriumamalgam reagieren mit Tetraboran unter Bildung eines Natriumborhydrids  $NaB_3H_8^{13})$ :



Dieses Natriumborhydrid  $NaB_3H_8$  ist weniger hydrolyseempfindlich als das bekannte Natriumborhydrid  $NaBH_4$ .

W. FEITKNECHT und H. ZSCHALER, Bern: Über Hydroxysalze der Übergangsmetalle. I. Die Hydroxyazide.

Es wurden die Hydroxyazide  $Mn(OH)N_3$ ,  $Co(OH)N_3$ ,  $Ni(OH)N_3$ ,  $Cu(OH)N_3$  (I),  $Cu(OH)_{1.33}(N_3)_{0.67}$  (II),  $Zn(OH)N_3$  (I),  $Zn(OH)_{2-x}(N_3)_x$  (II)  $x = 0.9 - 0.67$  und  $4Zn(OH)_2Zn(N_3)_2$  (III) hergestellt und ihre Struktur untersucht.

Alle außer Zinkhydroxyazid III besitzen ein Einfachschichten-gitter, das sich auf den  $Cd(OH)_2$ - $(C6)$ -Typ zurückführen läßt, der Schichtenabstand ist ca. 2,5 Å größer als bei den Hydroxyden.  $Mn(OH)N_3$  kristallisiert rhomboedrisch ( $CdCl_2$ -Typ)  $a = 3,37$  Å,  $c = 21,3$  Å. Im gleichen Typ kristallisiert auch Zinkhydroxyazid II mit variabler Zusammensetzung ( $a = 3,19$  Å  $c = 21,37$  Å). In beiden Fällen sind die OH- und  $N_3^-$ -Ionen wahrscheinlich statistisch verteilt.  $Co(OH)N_3$  und  $Zn(OH)N_3$  sind isomorph und kristallisieren hexagonal mit der Raumgruppe  $C_{6v}^4$ - $C6mc$ . Die Dimensionen der Elementarzelle sind beim  $Co(OH)N_3$   $a = 3,18$  Å,  $c = 14,8$  Å, beim  $Zn(OH)N_3$   $a = 3,22$  Å,  $c = 14,8$  Å. Die Lage der Metall-Ionen in diesem neuen Strukturtyp sind:  $2M^{2+} 000; 001/2; 2OH^{-} 1/3, 2/3, 0,08; 2/3, 1/3, 0,58 2; N_3^- 1/3, 2/3, 0,34; 2/3, 1/3, 0,84$ .  $Ni(OH)N_3$  konnte bis jetzt nur in stark fehlgeordneter Form erhalten werden (nur Reflexe 001 und  $hk0$ ;  $a = 3,1$  Å,  $c = 7,1$  Å). Die Struktur der Kupferhydroxyazide ist noch nicht vollständig aufgeklärt. I kristallisiert monoklin pseudorhombsisch, II rhombisch. Die Kupfer-Ionen bilden ein pseudohexagonales Netz<sup>14)</sup>. Zinkhydroxyazid kristallisiert monoklin, die Raumgruppe ist wahr-

<sup>12)</sup> J. Goubeau u. H. Keller, Z. anorg. allg. Chem. 265, 73 [1951].

<sup>13)</sup> Diese Ztschr. 68, 390 [1956].

<sup>14)</sup> F. Aebi, unveröffentlichte Versuche.

scheinlich  $C_{3a}^2$ - $C2/m$ ,  $a = 9,98$  Å,  $b = 6,28$  Å,  $c = 9,54$  Å,  $\beta = 105,75^\circ$ . Es liegt eine Doppelschichtenstruktur vor, die als deformierter  $4Zn(OH)_2, ZnCl_2$ -Typ<sup>15)</sup> aufgefaßt werden kann.

W. FEITKNECHT, A. KUMMER und J. W. FEITKNECHT, Bern: Über Hydroxysalze der Übergangsmetalle. II. Die Kupfer-Kobalthydroxynitrate.

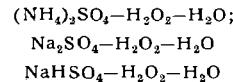
Künstlich hergestellt, kristallisiert Kupferhydroxynitrat,  $Cu_2(OH)_3NO_3$  monoklin in der Raumgruppe  $C_{2a}^2$ - $P\bar{Z}_1/m^{16})$ . Es besitzt eine typische Einfachschichtenstruktur, bei der die Kupfer-Ionen ein pseudohexagonales Netz bilden. Es sind zwei strukturell verschiedene Cu-Ionen zu unterscheiden ( $Cu_I$  und  $Cu_{II}$ ). Das Koordinationsoktaeder von  $Cu_I$  ist stärker deformiert als dasjenige von  $Cu_{II}$ . Das stabile rosafarbige Kobalthydroxynitrat hat ähnliche Struktur<sup>17)</sup>.

Durch unvollständige Fällung von Lösungen, die  $Cu(NO_3)_2$  und  $Co(NO_3)_2$  in geeignetem Verhältnis enthalten und Alternlassen der Niederschläge bei erhöhter Temperatur, lassen sich die Cu-Ionen im  $Cu_2(OH)_3NO_3$  kontinuierlich durch Co-Ionen ersetzen. Aus dem Gang der Gitterdimensionen wird geschlossen, daß bei der Zusammensetzung  $CuCo(OH)_3NO_3$  die  $Cu_I$ -Lagen vermutlich durch Cu-, die  $Cu_{II}$ -Lagen durch Co-Ionen besetzt sind, also eine besondere Verbindung vorliegt. Die Gitterdimensionen für diese Zusammensetzung sind:  $a = 5,43$  Å,  $b = 6,27$  Å,  $c = 6,92$  Å,  $\beta = 94^\circ 10'$ ; die Metallionen bilden ein hexagonales Netz. Die Gitterdimensionen von  $Co_2(OH)_3NO_3$  sind:  $a = 5,50$  Å,  $b = 6,25$  Å,  $c = 6,91$  Å,  $\beta = 93^\circ 20'$ ; das Kobaltionen-Netz ist schwach deformiert.

E. FERRONI, Florenz: Über die Beteiligung des  $H_2O$  und des  $H_2O_2$  an der Kristallisation.

Perhydrate bilden sich nach teilweiser oder vollständiger Verschiebung des Kristallisations- $H_2O$  durch das  $H_2O_2$ , die durch das höhere Dipolmoment des  $H_2O_2$  und durch die molekulare Raumbeanspruchung in dem Raum, der in dem Kristallgitter des Hydrats verfügbar wird, erklärt wird. Danach müßte die Struktur des Hydratsalzes nach Munzberg die Bildung der Perhydrate bedingen.

Vortr. behandelte die Systeme:



und bewies: 1. Die Bildung von Perhydraten und nicht von Persalzen durch die IR-Spektren der Suspensionen von Hydratsulfaten, anhydrienen Sulfaten, Persulfaten und Produkten, die durch Einwirkung des  $H_2O_2$  auf die Sulfate entstehen. 2. Die Perhydrate sind in Lösung anwesend. Dies wird dadurch bewiesen, daß entsprechend den molaren Verhältnissen hinsichtlich der Bildung des kristallinen Perhydrats die Oberflächenspannung der Lösungen einen Minimalwert annimmt.

Angesichts der Monotonie des Verlaufs: Oberflächenspannung – molares Verhältnis bei den binären Systemen und nach der Feststellung, daß keine sekundären Wirkungen auftreten, sind Minima der Bildung von Assoziationen in der Lösung zuzuschreiben.

Somit ist die Bildung von kristallinen Perhydraten eine Folge davon, daß sie in Lösung existieren und unabhängig von der retikularen Struktur der Hydrate.

G. FODOR, J. TÓTH, A. ROMEIKE, I. VINCZE, P. DOBÓ und G. JANZSÓ, Szeged und Gatersleben: Eine verbesserte Synthese von Scopolamin und seine biogenetischen Beziehungen (vorgetr. von A. Müller).

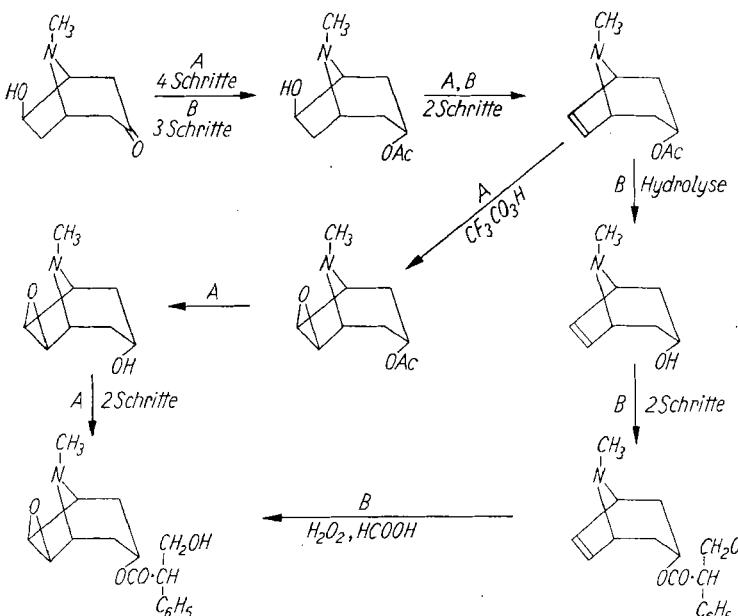
Für die erste Totalsynthese (A) des Scopolamins<sup>18)</sup> wurde 6-Hydroxytropinon in 6-Tropenyl-3-acetat übergeführt und dieses mittels  $CF_3CO_2H$  zum Acetyl-scopolin epoxydiert. Weiter wurde durch Hydrolyse der Acetyl-Gruppe, Acetyl-tropelyierung zum Acetyl-scopolamin, wobei sich die Reaktion infolge der Epoxid-Gruppe verzweigte, und Entacetylierung das Scopolamin erhalten. Diese Synthese konnte wesentlich abgekürzt und verbessert werden (B). 1-Tropan-3,6-diol liefert über das Diacetat und nach partieller Hydrolyse glatt  $3\alpha$ -Acetoxy- $6\beta$ -hydroxytropan. 2. Die als kritisch betrachtete Acylierung wurde nicht am Scopin, sondern am stabilen Tropenol vorgenommen. 3. Das so dargestellte Dehydro-atropin und Dehydrohyoscyamin ließ sich mittels  $H_2O_2$  und Ameisensäure einfacher und glatter, als mittels Trifluoressigsäure unmittelbar in Scopolamin und Hyoscin überführen.

<sup>15)</sup> J. N. Silverman, Dissert. Bern 1956; W. Nowacki u. J. N. Silverman Chimia 10, 269 [1956]; diese Ztschr. 68, 756 [1956].

<sup>16)</sup> W. Nowacki u. A. Scheidegger, Helv. chim. Acta 32, 1667 [1949].

<sup>17)</sup> W. Feitknecht u. A. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. 282, 41 [1955].

<sup>18)</sup> G. Fodor u. Mitarb., Chem. and Ind. 1956, 764.



4. Hierdurch wird es möglich, Dehydro-atropin für Fütterungsversuche an alkaloid-freier<sup>19)</sup> *Datura ferox* zu verwenden, um die Rolle der Tropenylester als biogenetische Vorläufer von Tropanbasen überprüfen zu können.

I. B. FORSBLAD, Upsala: Über den Mechanismus der Alkylierung von  $\beta$ -Ketoestern.

Um die Gesetzmäßigkeit der O- und C-Alkylierung von  $\beta$ -Ketoestern zu erklären, wurde die Reaktion zwischen Methyljodid und den Li-, Na- und K-Salzen des 2-Oxycumaroncarbonsäure-äthylesters untersucht und gefunden, daß sie in normalen Alkoholen als Lösungsmittel von 2. Ordnung ist. In höheren Alkoholen vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die C-Alkylierung stärker als für die O-Alkylierung.

Die Rolle des Alkali-Kations für die O- und/oder C-Alkylierung sollte aus dem Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad und dem Alkylierungsverlauf einiger Alkalialalte in Methanol hervorgehen. In 0,1 Lösung ist das Verhältnis zwischen dem Dissoziationsgrad der Li-, Na- und K-Salze 1:1,8:2,3, das Verhältnis der C- bzw. O-Alkylierungsgeschwindigkeit in derselben Reihe 1:2,2:2,7 bzw. 1:4:4. Die Korrelation zwischen dem Dissoziationsgrad und der C-Alkylierung ist also besser als mit der O-Alkylierung. Demnach könnte im Übergangszustand der Charakter des Kations eine Rolle spielen, jedenfalls ist der Reaktionsverlauf wesentlich komplizierter als man früher geglaubt hatte.

C LAUDINE FO UQUEY, J UDITH POLONSKY und E. LEDERER, Paris: Über die chemische Struktur der Ascaryllose, des Zuckeranteils der Ascaroside.

Ascaris-Eier sind von einer bisher als Ascarylalkohol bezeichneten wachsartigen Substanz umgeben; die Autoren haben vor kurzem gezeigt, daß diese durch Chromatographie in drei Glycolipide, die Ascaroside A, B und C getrennt werden können<sup>20)</sup>.

Alle drei Ascaroside (A: Fp 79–80 °C,  $[\alpha]_D = -55^\circ$ ,  $C_{34}H_{58}O_4 \pm CH_2$ ; B: Fp 83–84 °C,  $[\alpha]_D = -49^\circ$ ,  $C_{32}H_{74}O_5$ ; C: Fp 93–95 °C,  $[\alpha]_D = -77,5^\circ$ ,  $C_{43}H_{84}O_8$ ) werden durch Säure in einen Fettsäkohol und einen Zuckeranteil gespalten; der Zucker aller drei Ascaroside ist identisch und wurde Ascaryllose genannt.

Abbaureultate an der amorphen Ascaryllose, die durch Reduktion in das bei 115 °C schmelzende Ascarylitol übergeführt werden konnte, ergaben, daß es sich um eine 3,6-Bisdesoxy-aldohexose handelt.

Nach parallel verlaufenden Untersuchungen von G. Westphal und O. Lüderitz in Freiburg sind die aus Lipopolysacchariden gramnegativer Bakterien isolierten neuen Zucker Abequose, Paratose und Tyvelose ebenfalls 3,6-Bisdesoxy-aldohexosen. Ascaryllose und Tyvelose haben in vier verschiedenen Lösungsmitteln dieselben R<sub>f</sub>-Werte; sie haben aber entgegengesetzten Drehungssinn; es ist möglich, daß es sich um optische Antipoden handelt.

V. FREISE, Göttingen: Nachweis diffusionsbedingter Konvektion.

Die Interdiffusion zweier Flüssigkeiten verschiedener Dichte ist von einer Verschiebung des Massenschwerpunkts begleitet. Diese Verschiebung kann als Konvektion aufgefaßt werden und sollte

<sup>19)</sup> A. Romeike, diese Ztschr. 68, 124 [1956].

<sup>20)</sup> Bulletin de la Société de Chimie Biologique 39, 101–132 [1957].

ein suspendiertes Kolloid in Bewegung setzen. Es ist gelungen, den Effekt mikrographisch am System Wasser/tert. Butanol/Butyljodid nachzuweisen. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Kolloids entspricht größtenteils den theoretischen Erwartungen.

K. FREUDENBERG, K. WEINGES und J. ALONSO, Heidelberg: Catechine und verwandte Substanzen.

Das den Catechinen nahestehende Cyanomaclurin besitzt keine Keto-Gruppe. Das kristallisierende Trimethyläther-monoacetat erweist, daß ein Hydroxyl eine Sonderrolle spielt. Die von H. Appel und R. Robinson<sup>21)</sup> aufgestellte Halbacetal-Formel trifft zu. Mutarotation fällt aus, weil der 5-Ring nur in cis-Stellung an den teilweise starren 6-Ring angebaut sein kann. Als Begleiter des optisch aktiven Cyanomaclurins wurde das Racemat gefunden. — Nach der früher beschriebenen Synthese des 3-Gallol-dcatechins wurde die entsprechende 1-Epicatechin-Verbindung hergestellt, die von M. Tsujimura im Tee aufgefunden war. — Spaltet man in Catechinen die Gruppe 6 und 8 des Phloroglucin- oder Resorcin-Ringes durch zweifache Kernmethylierung oder zweifache Chlorierung, so unterbleibt die Polykondensation durch Säuren. In den Monobenzyläthern des Crescins und Resorcins wandern die Benzylgruppen unter dem Einfluß von Säure in den Kern. Damit ist die Konstitution der Catechin-Gerbstoffe<sup>22)</sup>, einer wichtigen Klasse natürlicher Polykondensationsprodukte, bestätigt. — Die Herstellung von Leuco-anthocyanidinhäuten (3,4-Flavandionen) gelingt durch Reduktion der Flavanonole oder Dihydroflavonole nur dann, wenn im Flavanonol in der Stellung 5 (in Nachbarschaft zur Keto-Gruppe) kein Hydroxyl steht. — 1935 haben K. Freudenberg, Karimullah und G. Steinbrunn<sup>23)</sup> gezeigt, daß Anthocyanidine mit Pyridin und Acetanhydrid kristallisierte Acetate liefern. Diese sind meist die Acetate der Pseudobasen; da sie optisch nicht von den Acetaten der zugehörigen Chalkone unterschieden werden können, wurden sie hydriert. Hierdurch entstehen die Acetate der Hydrate der Leucobasen, die sich leicht von Hydrochalkonen unterscheiden lassen. Die Leucoanthocyanidine und ihre Hydrate werden durch Säure nur zum geringen Teil in Anthocyanidine (unter gleichzeitiger Oxydation) verwandelt. Ein großer Teil wird, wie bereits früher betont, in derselben Weise wie Catechine kondensiert<sup>23)</sup>. 4,7-Dihydroxyflavan geht dagegen mit Säure quantitativ in Flavyliumsalz über, weil in Ermangelung des Hydroxyls 4' die Kondensationsfähigkeit fehlt.

T. A. GEISSMANN, Los Angeles (USA) und I. E. GILLETT, Löge (Belgien): Über die Struktur eines neuen Flavons aus Orangenschalen.

Eine neue aus den Schalen kalifornischer Orangen extrahierte Substanz wurde durch Abbau und Synthese untersucht. Nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften handelt es sich um ein Pentamethoxyflavon (Kristalline farblose Substanz, Fp 169–171 °C, unlöslich in warmer wässriger Natronlauge). Beim alkalischen Abbau wurde Veratrumsäure und ein hellgelbes Öl erhalten.

Nach systematischem Vergleich der Eigenschaften mit denen der bekannten oder möglichen Pentamethoxyflavone und der Trimethoxy-acetophenone handelt es sich entweder um das noch unbekannte 3',4',5,6,8-Pentamethoxyflavon oder um das bereits beschriebene 3',4',5,6,7-Pentamethoxyflavon. Die Synthese von 3',4',5,6,7-Pentamethoxyflavon gelang über folgende Stufen: 1. Herstellung des 2,6-Dimethoxychinons; 2. Reduktion zum 2,6-Dimethoxy-1,4-Diacetoxybenzol; 3. Friesche Verschiebung ( $BF_3$ ) zum 2,4-Dimethoxy-3,6-dihydroxyacetophenon; 4. Methylierung zum 2,3,4-Trimethoxy-6-hydroxyacetophenon; 5. Bildung des Veratrumesters; 6. Umlagerung dieses Esters (KOH in Pyridin) zum 2-Hydroxy-4,5,6-trimethoxy-benzoyl-veratroyl-methan; 7. Ringschluß zum Flavon. Das natürliche Produkt und das synthetisch hergestellte Flavon haben sich durch Mischschmelzpunkt und UV-Spektren als identisch erwiesen.

O. GLEMSE R und G. RIECK, Göttingen: Zur Bindung des Wassers in einigen Phasen der Systeme Oxyd/Wasser.

Die Bindung des Wassers in den Systemen  $Al_2O_3/H_2O$ ,  $SiO_2/H_2O$ ,  $TiO_2/H_2O$ ,  $MnO_2/H_2O$  und  $Fe_2O_3/H_2O$  wurde mit Hilfe von IR-Absorptionsspektren studiert.

<sup>21)</sup> J. chem. Soc. [London] 1935, 752.

<sup>22)</sup> K. Freudenberg, J. H. Stocker u. J. Porter, Chem. Ber. 90, 955 [1957].

<sup>23)</sup> Liebigs Ann. Chem. 518, 37 [1935].

Durch Dehydrierung aus verschiedenen Aluminimumhydroxyden entstandene Aluminiumoxyde enthalten noch Wasser, das in Form von OH-Gruppen im Gitter vorliegt. Bei der Rehydrierung wird der größte Teil des Wassers in Form von OH-Gruppen gebunden.

Im System  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  wurden durch Hydrolyse aus Kieselsäure-tetraäthylester und anschließender Behandlung mit Aceton-Äther oder Trocknung mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  Präparate erhalten, bei denen bei einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt von ca. 7–15 % nur OH-Gruppen festgestellt werden konnten. Auch im Aerosil (Degussa) sind OH-Gruppen vorhanden. Bei Präparaten der Systeme  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  sowie bei reinem  $\gamma\text{-MnO}_2$  waren ebenfalls OH-Gruppen nachzuweisen.

Die durch Fällung aus Eisen(III)-salz-Lösungen mit  $\text{OH}^-$ -Ionen gewonnenen braunen amorphen Produkte haben in ihrem Gerüst das Wasser als OH-Gruppe gebunden. Mit zunehmender Alterung oder durch Erhitzen tritt Kondensation unter Wasserabgabe zu höher kondensierten Hydroxyden ein.

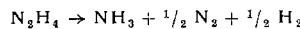
Es wird vorgeschlagen, zwei neue Gruppen von Hydroxyden zu unterscheiden: 1. Kondensierte Hydroxyde, die aus einer monomolekularen Form durch Kondensation unter Wasseraustritt entstehen, z. B. Präparate der Systeme  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ . 2. Nichtstöchiometrische Hydroxyde sind solche mit nichtstöchiometrischen OH-Gehalt, z. B. Aluminiumoxyde mit verschiedenem Wassergehalt bei gleichbleibendem Gitter.

P. GRAY, Leeds, und J. C. LEE, Swansea: *Laminare Flammenausbreitung in reinem Hydrazin und in seinen Mischungen mit Sauerstoff,  $\text{N}_2\text{O}$  und NO.*

Als Teil einer Untersuchung über die Hydrazin-Verbrennung<sup>24)</sup> wurden Flammengeschwindigkeiten in reinem gasförmigem Hydrazin (Zersetzungssflamme) und in gasförmigen Gemischen von Hydrazin mit Sauerstoff,  $\text{N}_2\text{O}$  und NO gemessen. Die Gemische wurden in geschlossenen Gefäßen gezündet und die Flammengeschwindigkeit mit einer Trommelkamera mit Hilfe der Schlierenphotographie gemessen. Die veränderlichen Größen waren 1. der Anfangsdruck; 2. der Grad der Verdünnung und damit die Endtemperatur der Flamme; 3. das Verhältnis Hydrazin/Oxydationsmittel.

System $p = 40 \text{ mm}$ $T = 335^\circ\text{K}$	Wärmetönung $-\Delta H_{298}$ [kcal/mol $^{-1}$ ]	Flammen- temperatur $T_B$ [ $^\circ\text{K}$ ]	Flammen- geschwindigkeit $S_B$ [cm·sec $^{-1}$ ]	Flammen- geschwindigkeit $S_U$ [cm·sec $^{-1}$ ]
Zersetzung: $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	33,7	1904	1270	110
Oxydation:				
$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	138,3	2700	4020	280
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{N}_2\text{O}$	177,5	2655	2400	164
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{NO}$	181,5	2745	3150	245

Die Reaktionsprodukte der Zersetzungssflamme werden durch die Gleichung



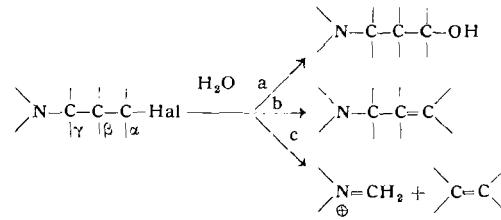
wiedergegeben. Weitere Angaben enthält die Tabelle. Die Flammengeschwindigkeit ist vom Druck unabhängig, d. h. die Gesamtreaktion ist 2. Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit, die vollständig mit Hilfe thermischer Eigenschaften beschrieben werden kann, entspricht einer Aktivierungsenergie von 35 kcal/mol. Theorien, die eine geschwindigkeitsbestimmende Reaktion 1. Ordnung mit  $E = 60$  annehmen, sind also unbegründet.

Die Oxydationsflammen sind stärker exotherm, heißer und schneller als die Zersetzungssflamme. In stöchiometrischen Gemischen ist die Oxydation vollständig, und mit Ausnahme von  $(\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO})$  sind dies die schnellsten Flammen. In nicht-stoichiometrischen Gemischen zerstetzt sich der im Überschuss vorhandene Reaktionspartner. So wird in „magere“ Gemischen alles  $\text{N}_2\text{H}_4$  oxydiert, und aus überschüssigem NO oder  $\text{N}_2\text{O}$  entstehen  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ . In stöchiometrischen Gemischen werden nur  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  gebildet. In mäßig „fetten“ Gemischen werden  $\text{O}_2$ , NO oder  $\text{N}_2\text{O}$  vollständig reduziert, und überschüssiges Hydrazin ergibt  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ , jedoch kein  $\text{NH}_3$ . In sehr „fetten“ Gemischen, die mehr als 70 % Hydrazin enthalten, beginnt die Zersetzungssflamme eine Rolle zu spielen, und überschüssiges  $\text{N}_2\text{H}_4$  bildet jetzt  $\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ . Dies zeigt gut, daß Bedingungen, unter denen der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird, sogar in heißen, schnellen Flammen vorherrschen können.

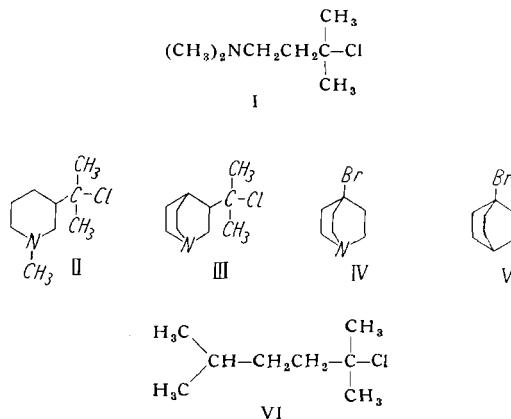
<sup>24)</sup> P. Gray u. Mitarb., Research 7, 1 [1954]; 8, 40 [1955]; Trans. Faraday Soc. 50, 719 [1954]; Fifth Combustion Symposium Reinhold Publ., New York 1955, S. 692; Sixth Combustion Symposium, Reinhold Publ., New York 1956.

### C. A. GROB, Basel: Mechanismus der Fragmentierung bei der Solvolysen von $\gamma$ -Aminohalogeniden.

Bei der Solvolysen von  $\gamma$ -Aminohalogeniden kann neben Austausch- und Eliminierungsreaktionen (Prozesse a und b) sowie einer Ringschlußreaktion eine Fragmentierung der C-Kette eintreten (Prozeß c)<sup>25)</sup>:



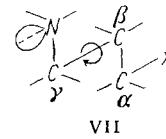
Struktur und Stereochemie des  $\gamma$ -Aminohalogenids bestimmen Ausmaß und Mechanismus der Fragmentierung, welche ein schrittweiser oder synchroner Prozeß sein kann. Im ersten Fall wird zunächst das  $\alpha$ -Carbonium-Ion gebildet, das gemäß a, b und c weiter reagiert. Im Falle des synchronen Mechanismus wird die Ionisation des Halogens durch das N-Elektronenpaar unterstützt, wobei unter ausschließlicher Fragmentierung der Übergangszustand  $\delta^+ \text{N}-\text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{X} \delta^-$  durchlaufen wird.



Von den  $\gamma$ -Aminohalogeniden I–IV reagiert nur IV nach dem synchronen Mechanismus unter alleiniger Fragmentierung, was sich in einer gegenüber 1-Brom-bicyclo-(2.2.2)-octan (V) stark erhöhten Hydrolysengeschwindigkeit äußert (Tabelle 1). I, II und III reagieren nach dem schrittweisen Prozeß, wobei Produkte gemäß a, b und c entstehen. Dabei solvolyseren z. B. I und die entsprechende C-Verbindung VI (Tabelle) mit vergleichbarer Geschwindigkeit.

	Lösungsmittel	Temp. $^\circ\text{C}$	$k_1$ (sec $^{-1}$ )
IV	70 proz. Dioxan	40,1 (100)	$8,25 \cdot 10^{-5}$ $(4 \cdot 10^{-2})$
V	70 proz. Dioxan	100	$0,68 \cdot 10^{-6}$
I	80 proz. Äthanol	50,0	$3,55 \cdot 10^{-4}$
VI	80 proz. Äthanol	50,0	$4,73 \cdot 10^{-4}$

Die Fragmentierung wird aus stereoelektronischen Gründen am leichtesten geschehen, wenn die fünf beteiligten Elektronenpaare in einer oder höchstens zwei Ebenen liegen. Die günstigen Konstellationen lassen sich von der koplanaren Form VII durch Rotation der  $\text{C}_\gamma\text{-N}$ -Bindung um die  $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$ -Bindung ableiten. Ist die Einstellung dieser stereoelektronisch günstigen Rotameren infolge sterischer Wechselwirkungen in den Molekülen erschwert, so erfolgt Solvolyse nach dem schrittweisen Prozeß. Voraussetzung für die Fragmentierung ist aber wieder, daß sich das p-Orbital am  $\alpha$ -Carbonium-Ion parallel zur  $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$ -Bindung einstellen kann.



<sup>25)</sup> C. A. Grob, Experientia [Basel] 13, 126 [1957].

W. GROTH, Bonn: Photochemische Bildung von Aminosäuren und anderen organischen Verbindungen aus Mischungen von  $H_2O$ ,  $NH_3$  und den einfachsten Kohlenwasserstoffen.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Bildung von Aldehyden und gleichzeitig von freiem Sauerstoff durch photochemische Reaktionen in Mischungen von  $CO_2$  und  $H_2O^{28}$ ) wurden Mischungen von  $CH_4$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$ , aus denen Miller<sup>27)</sup> durch stille elektrische Entladungen Aminosäuren und zahlreiche andere organische Substanzen gebildet hatte, Photoreaktionen unterworfen.

Zunächst wurden durch Hg-Dampf sensibilisierte Reaktionen mit einer Quecksilber-Resonanzlampe ausgeführt. Der Wirkungsquerschnitt des Methans für angeregte Hg-Atome ist so gering, daß keine Reaktionen stattfinden. Wird Methan durch Äthan ersetzt, so bilden sich große Mengen organischer Stoffe, neben höheren Kohlenwasserstoffen Amine und einfache Aminosäuren. Direkte Bestrahlung von Mischungen von  $CH_4$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$  in einer Kreislaufapparatur mit den Resonanzwellenlängen des Xenons (1470 Å und 1295 Å) und des Kryptons (1235 Å und 1165 Å) führt ebenfalls zur Bildung von organischen Substanzen, von denen Amine und einfache Aminosäuren (Glykokoll,  $\alpha$ -Alanin) papierchromatographisch nachgewiesen werden konnten.

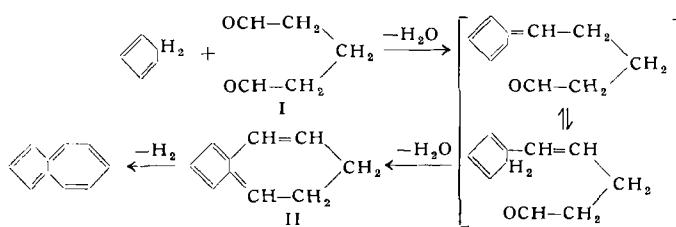
D. M. GRUEN, P. GRAF und SH. FRIED, Lemont, Ill. (USA): Spektrophotometrische und chromatographische Untersuchungen von Actiniiden-Ionen in geschmolzenen Salzen.

Spektrophotometrische Untersuchungen in geschmolzenem  $LiNO_3/KNO_3$ -Eutektikum haben gezeigt, daß die Spektren von Kationen der Übergangsmetalle in diesem Lösungsmittel denen in wässriger Lösung sehr ähnlich sind. Analog wurden Chlorokomplexe von  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  und  $UVI$  in der Nitrat-Schmelze nachgewiesen. Mit Hilfe der Absorptionsspektren konnte gezeigt werden, daß U, Np, Pu und Am in Nitratschmelzen die Oxydationsstufen VI, V, IV und III besitzen. Die Stabilisierung der Oxydationsstufe IV von U, Np und Pu in Chlorid-Schmelzen wurde der Bildung von Komplexionen des Typs  $[MeCl_6]^{2-}$  zugeschrieben.

Die Ionen von  $Fe^{III}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Nd^{III}$ ,  $Pr^{III}$ ,  $UO_2^{II}$  wurden aus 0,01 m Lösungen in  $LiNO_3/KNO_3$ -Eutektikum alle mit Ausnahme von  $Pr^{III}$  und  $Nd^{III}$  an  $Al_2O_3$  chromatographisch adsorbiert und bilden gut begrenzte farbige Zonen. Sie können durch Zusatz von  $Cl^-$  zum  $LiNO_3/KNO_3$ -Eutektikum von der Säule eluiert werden. Die Elutionsgeschwindigkeit hängt von der Stärke des Chlorokomplexes ab und kann aus den spektrophotometrisch ermittelten Stabilitätskonstanten qualitativ vorausgesagt werden. Quantitative Elutionskurven in Abhängigkeit von der  $Cl^-$ -Konzentration wurden für  $Co^{II}$  und  $UVI$  erhalten.

K. HAFFNER, Marburg/Lahn: Synthesen und Reaktionen von Azulenen.

Während bei der Umsetzung von Cyclopentadienen mit Glutardialdehyd-Derivaten direkt Azulene entstehen<sup>28)</sup>, bilden sich bei der doppelten Kondensation des Glutardialdehyds I bzw. seiner Derivate mit Cyclopentadienen unter geeigneten Versuchsbedingungen zunächst farblose, nicht sehr stabile Dihydro-azulene II, die bei der Dehydrierung mit Chloranil oder auch bereits beim Erhitzen die entsprechenden Azulene liefern.



I sowie substituierte Glutardialdehyde sind durch Addition von Vinyläthern an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen und Hydrolyse der so erhaltenen Alkoxy-dihydropyrane leicht zugänglich<sup>29)</sup>.

Azulene reagieren mit Carbonium-Salzen (z. B. Triphenyl-methyl-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Acetyl-BF<sub>4</sub><sup>-</sup> und auch Trialkyl-oxonium-Salzen) unter Bildung zumeist isolierbarer, kristallisierter Azulenium-Salze III, die bei der Hydrolyse die in 1- oder 3-Stellung substituierten Azulene nahezu quantitativ liefern.

<sup>28)</sup> W. Groth u. H. Suess, Naturwissenschaften 26, 77 [1938].

<sup>27)</sup> St. L. Miller, J. Amer. chem. Soc. 77, 2351 [1955].

<sup>28)</sup> K. Hafner, Liebigs Ann. Chem. 606, 79 [1957]; diese Ztschr. 69, 393 [1957].

<sup>29)</sup> R. J. Longley jr. u. W. S. Emerson, J. Amer. chem. Soc. 72, 3079 [1950].



Durch Addition von Carbonium-Salzen an Azulene ist auch die Synthese von Azulen-aldehyden und -ketonen möglich<sup>30)</sup>.

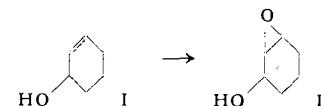
F. HELFFERICH und M. S. PLESSET, Pasadena: Interdiffusion in Ionenaustauschergelen.

Ionen tragen elektrische Ladungen und unterliegen daher den elektrischen Kräften (Diffusionspotential) im System. In älteren Theorien, die auf dem 1. Fickschen Gesetz aufbauen, wird dieser Effekt vernachlässigt. Ausgehend von den Nernst-Planckschen Gleichungen, die das elektrische Feld berücksichtigen, werden ideale Grenzgesetze für quasi-stationäre Interdiffusion in Membranen und Ionenaustausch an Körnern entwickelt.

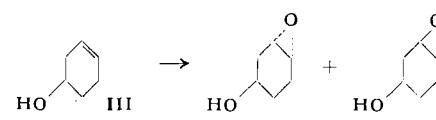
H. B. HENBEST, B. NICHOLLS und R. A. L. WILSON, London: Dirigierende Effekte bei Additionen an cyclische Olefine.

Additionsreaktionen cyclischer Olefine wurden studiert, um dirigierende Effekte senkrecht zur olefinischen Bindung und hindurch zur  $\pi$ -Elektronen-Bindung aufzufinden.

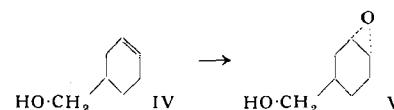
1. Wasserstoffbrücken-Effekt: Bei Reaktionen von cyclischen Allylalkoholen mit Persäuren bilden sich vorzugsweise eis-Hydroxyepoxyde (z. B. I  $\rightarrow$  II).



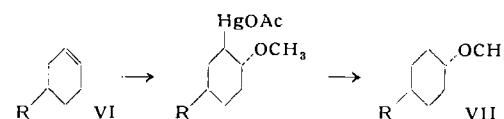
Zur Erklärung wurde ein Übergangszustand mit einer Wasserstoffbrücke vorgeschlagen. Der Angriff einer Persäure auf Cyclohex-3-enol (III) verläuft statistisch, man erhält ungefähr gleiche Mengen von eis- und trans-Epoxyd.



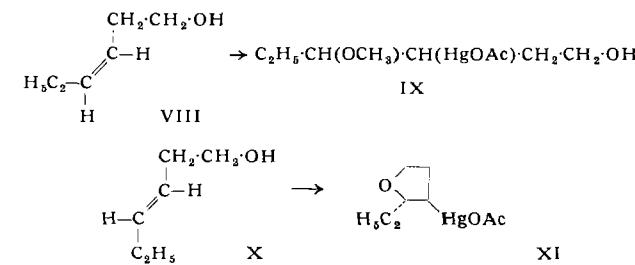
Möglicherweise aus sterischen Gründen entsteht aus dem ungesättigten Alkohol (IV) die trans-Verbindung (V) als Hauptprodukt.



2. Mercurierungs-Reaktionen: Verschiedene substituierte  $\Delta^3$ -Cyclohexenyl-Derivate (z. B. VI: R = OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CN) reagieren stereospezifisch mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol. Die Addukte können zu trans-4-Methoxy-cyclohexyl-Verbindungen (VII) reduziert werden.



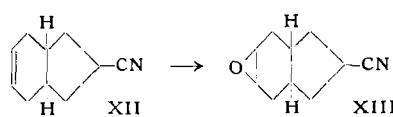
Cis-hex-3-enol (VIII) reagiert ähnlich und bildet das Addukt (IX), aber im Falle des trans-Hexenols (X) führt die Reaktion unter normaler Beteiligung der Hydroxylfunktion zur Bildung von Tetrahydrofuran (XI).



3. Ferngelagerter Gruppeneffekt: Das stabile bicyclische olefinische Nitril (XII) wurde synthetisiert. Reaktion mit Persäure ergibt als Hauptprodukt das eis-Epoxy-nitril (XIII), was so erklärt

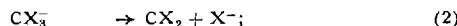
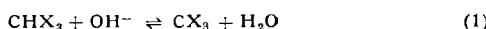
<sup>30)</sup> K. Hafner u. C. Bernhard, diese Ztschr. 69, 533 [1957].

werden kann, daß die senkrechte Komponente des Nitril-Dipols durch die Molekel hindurch wirksam ist.

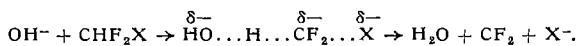


J. HINE, D. C. DUFFEY, P. B. LANGFORD und J. J. PORTER, Atlanta, Georgia (USA): Die Bildung von Dihalogen-methylenen aus gewissen Haloformen nach einem Simultanmechanismus.

Die alkalische Hydrolyse<sup>31)</sup> von etwa zehn Trihalogen-methanen verläuft nach



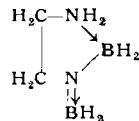
das Dihalogenmethylene reagiert rasch weiter. Die Halogene erhöhen die Reaktionsbereitschaft zur Bildung des Carbanions (1) in der Reihenfolge  $\text{J} \sim \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ , die Dihalogen-methylene-Bildung (2) in der Reihe  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ . Die Difluorhaloform CHF<sub>2</sub>Cl, CHF<sub>2</sub>Br und CHF<sub>2</sub>J werden sehr viel schneller hydrolysiert als für Schritt (1) extrapoliert werden konnte. Daraus folgt, daß diese drei Haloformen nach einem Simultanmechanismus (*concerted mechanism*) der  $\alpha$ -Eliminierung reagieren, bei dem das stabilste Dihalogen-methylene unter Umgehung eines verhältnismäßig instabilen Carbanions direkt gebildet wird:



Durch Untersuchung der Decarboxylierung von Chlor-difluoressigsäure konnte die Annahme eines solchen Mechanismus gestützt werden.

A. K. HOLLIDAY und W. JEFFERS, Liverpool (England): Einige Verbindungen mit Bor-Stickstoff-Bindungen.

Die Additionsverbindungen der Diamine (insbes. Äthylendiamin) mit Diboran bzw. Bortrifluorid wurden untersucht. Entsprechend dem Mengenverhältnis der Reaktionspartner bilden sich 1:1- sowie 1:2-Additionsverbindungen. Aus dem 1:2-Addukt H<sub>3</sub>B·H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>2</sub>·BH<sub>3</sub> kann mit Trimethylamin eine Borin-Gruppe abgespalten werden. Mit Chlorwasserstoff (Erhitzen) wird aus der 1:2-Verbindung stufenweise Wasserstoff abgespalten, wobei feste Polymere entstehen, denen u. a. Ringstrukturen folgender Art zugeordnet werden:

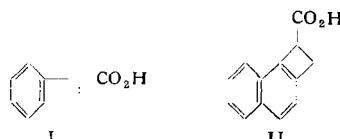


Die 1:2-Additionsverbindungen der Diamine H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>2</sub> mit Bortrifluorid sind i. allg. feste, in Wasser unlösliche, den elektrischen Strom leitende Verbindungen. Die nicht sehr stabilen 1:1-Verbindungen werden schon bei Raumtemperatur zersetzt.

L. HORNER, Mainz: Über die Umlagerung einiger Diazo-carbonyl-Verbindungen im Licht.

Cyclische Diazocarbonyl-Verbindungen lassen sich photolytisch unter Abspaltung von Stickstoff unter Ringverengung in Ketene umlagern<sup>32)</sup>, welche mit Schiffschen Basen bzw. Azo-Verbindungen leicht abgefangen werden können<sup>33, 34).</sup>

Diazocamphor wird hierbei bevorzugt in 1,6,6-Trimethyl-bicyclo[1.1.2]hexancarbonsäure-(2) überführt, wobei nur wenig Epicoamphanon gebildet wird. 1-Diazotetralon-(2) liefert im Licht 1-Hydrindencarbonsäure. Analog entsteht aus 2-Diazo-indanon-(1) Benzocyclobutencarbonsäure (I), aus 6,7-Benzo-2-diazo-indanon-(1) die 1,2-Naphtho-cyclobutencarbonsäure II.



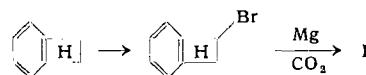
<sup>31)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 2438 [1950]; 76, 2688 [1954]; 78, 3337, 479 [1956]; und unveröffentlicht.

<sup>32)</sup> L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 88, 934 [1955].

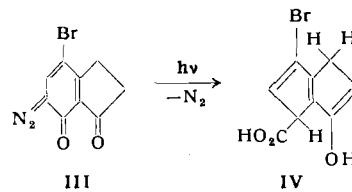
<sup>33)</sup> W. Kirmse u. L. Horner, ebenda 89, 2759 [1956].

<sup>34)</sup> L. Horner u. E. Spietschka, ebenda 89, 2765 [1956].

Die Struktur von I konnte durch Synthese gesichert werden:



Ausgehend vom o-Chinondiazid III konnte erstmalig ein Derivat des Dihydropentalens (IV) gewonnen werden:

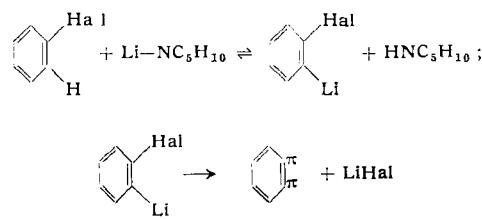


R. HUISGEN, J. SAUER, A. HAUSER, H. KÖNIG und L. ZIRNGIBL, München: Zur Kenntnis nucleophiler Substitution über Arine.

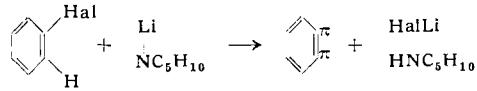
Bei der Reaktion der Fluor-naphthaline sowie des o- und m-Fluor-anisols mit überschüssigem Phenyllithium treten Umlagerungen auf, die nur mit der Zwischenstufe des Arins vereinbar sind<sup>35)</sup>. Die Bildung des Benz-ins aus Halobenzol mit Alkaliamid in fl. Ammoniak einerseits, mit Phenyllithium andererseits, zeigen eine unterschiedliche Folge der Halogenreakтивität; gegenüber lithiumorganischen Verbindungen in Äther ist das Fluorbenzol bevorzugter Reaktionspartner, während Roberts bei der Reaktion mit Kaliumamid das Brombenzol am reaktivsten, das Fluorbenzol dagegen resistent fand.

Die Benz-in-Bildung aus Halobenzol mit Lithium-piperidid in Äther ist 2. Ordnung; überraschenderweise sind die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten von der Konzentration an freiem Piperidin abhängig, obwohl dieses nicht stöchiometrisch in die Reaktion eingeht. In Abwesenheit überschüssiger Base beobachteten wir eine Reaktivitätsfolge der Halobenzole F  $\gg$  Br  $>$  Cl  $>$  J, die für Li-piperidid und für Li-phenyl übereinstimmt. Mit zunehmender Konzentration an Piperidin nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Benz-in-Bildung aus Fluorbenzol stark ab; die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante des Chlorbenzols wird wenig beeinflußt, während die des Jod- und Brombenzole zunimmt.

Diese kinetischen Daten weisen zusammen mit den H,D-Isotopeffekten von Roberts auf zwei Chemismen der Arin-Bildung: 1. Zweistufiger Mechanismus. Halogen-Reaktivität: F  $\gg$  Cl  $>$  Br, J



2. Einstufiger Mechanismus. Halogen-Reaktivität: Br  $>$  J  $>$  Cl  $>$  F



Über die „katalytische Phenyllierung“ der Chlor-Aromaten<sup>36)</sup>, Ringschlüssereaktion über Arine<sup>37)</sup>, Additionen von Basen an 1,2-Naphthin<sup>38)</sup> sowie die Konkurrenz von Additions- und Eliminierungsmechanismus im System Fluornaphthalin + Lithiumpiperidid<sup>39)</sup> wurde bereits berichtet. Auch Lithium-Verbindungen anderer sek. Amide wurden in die kinetische Untersuchung einbezogen.

A. HUNGER, J. KEBRLE, A. ROSSI und KARL HOFFMANN, Basel: Über neue basisch substituierte Benzimidazol-Derivate.

Benzimidazol-Derivate vom Grundtypus des 1-( $\beta$ -Diäthylamino-äthyl)-2-benzyl-benzimidazols weisen mittelstarke analge-

<sup>35)</sup> R. Huisgen u. H. Rist, Naturwissenschaften 41, 358 [1954]; Liebigs Ann. Chem. 594, 137 [1955].

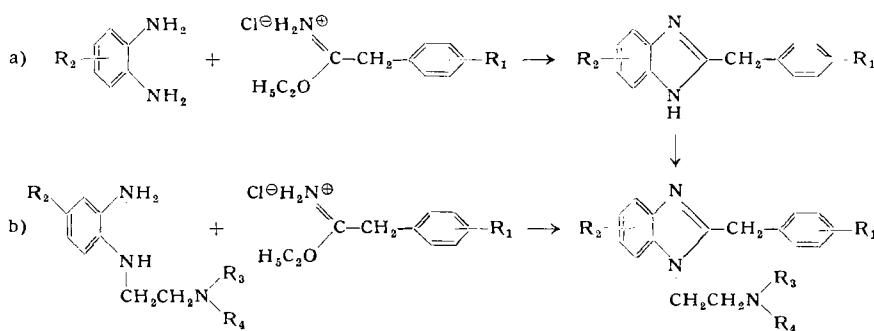
<sup>36)</sup> R. Huisgen, J. Sauer u. A. Hauser, diese Ztschr. 69, 267 [1957].

<sup>37)</sup> R. Huisgen, H. König, diese Ztschr. 69, 268 [1957].

<sup>38)</sup> R. Huisgen u. L. Zirngibl, diese Ztschr. 69, 389 [1957].

<sup>39)</sup> R. Huisgen u. J. Sauer, diese Ztschr. 69, 390 [1957].

tische Wirksamkeit auf. Für ihre Synthese haben sich vor allem die beiden folgenden Wege bewährt:

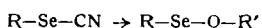


Überraschenderweise wird durch Einführen einer Nitro-Gruppe in 5-Stellung des Benzimidazol-Ringes die analgetische Wirkung stark gesteigert. Einzelne Vertreter sind im Tierversuch sogar wirksamer als die stärksten bis jetzt bekannten schmerzstillenden Derivate\*). Diese neue Klasse hochwirksamer Verbindungen verdient auch deswegen besonderes Interesse, weil sie keine strukturelle Verwandtschaft mit den bis heute bekannten Analgetika aufweist.

W. JENNY und G. HÖLZLE, Basel: Neue Reaktionen mit organischen Selen-Verbindungen.

Verschiedene Selencyanide, z. B. 2,4-Dinitrophenylselencyanid oder Anthrachinon-1-selencyanid konnten bis heute nicht durch direkte Bromierung in die entsprechenden Selenenylbromide übergeführt werden. Solche Halogenierungen sind aber bei gleichzeitiger Bestrahlung mit kurzwelligem Licht ohne Schwierigkeiten möglich.

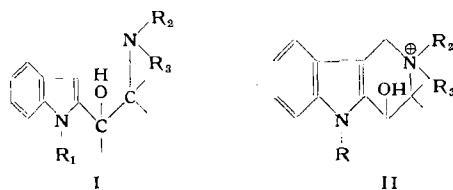
Selenensäureester<sup>40)</sup> müssen über die Selenenylacetate- oder Selenenylhalogenide hergestellt werden. Es wurde gefunden, daß Selencyanide bei Gegenwart von Silber- oder Kupfersalzen mit Alkoholen direkt in Selenensäureester übergeführt werden können:



Die Additionsreaktion<sup>41)</sup> von Selenenylacetaten an unpolare Äthylenen führte bei polaren Äthylenen zu Selenyläthylenen. Bei der Einwirkung von Halogenen auf 1,1-Diaryl-2-arylselenyl-äthylenen konnten neue, interessante Reaktionsabläufe festgestellt werden. Jod in Chloroform-Lösung verwandelt z. B. 1,1-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-2-(2'-nitro-phenylselenyl)-äthylen in ein selen-freies, kristallines, dunkelgrünes Farbsalz ( $C_{38}H_{40}N_4J_8$ ), welches unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln vermutlich in Oktamethyltetramino-tetraphenylbutadien übergeht.

J. KEBRLE, A. ROSSI und KARL HOFFMANN, Basel: Über neue Aufbaumethoden von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Carbolinen.

Durch Umsetzung von N-Alkyl-indol- $\alpha$ -lithium mit einem  $\alpha$ -Aminoketon gelangt man zu Indolyl-aminoalkoholen der allgemeinen Struktur I



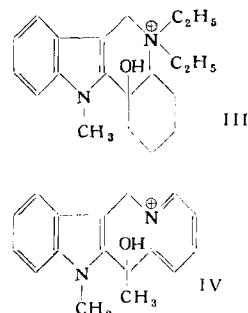
Bedeutet in I  $R_2$  oder  $R_3$  Wasserstoff, so kann durch Ringschluß mit Formaldehyd das entsprechende 1,2,3,4-Tetrahydro- $\gamma$ -carolin erhalten werden. Sind  $R_2$  und  $R_3$  Alkyl-Substituenten, so wird aus I zunächst mit Formaldehyd und Dimethylamin die entsprechende Gramin-Base hergestellt, diese mit Methyljodid am Gramin-Stickstoff quaternisiert und die quaternäre Base durch Erwärmen unter Abspaltung von Trimethylamin zum entsprechenden quaternären Tetrahydro- $\gamma$ -carolin II cyclisiert. Verbindungen vom Typ II verlieren bei höherer Temperatur Wasser und den einen Alkyl-Rest unter Aromatisierung.

\* Wir danken Dr. Gross und Dr. Turrian in unserer Biologischen Abteilung (Leitung: Prof. Dr. R. Meier) für die pharmakologische Prüfung dieser Substanzen.

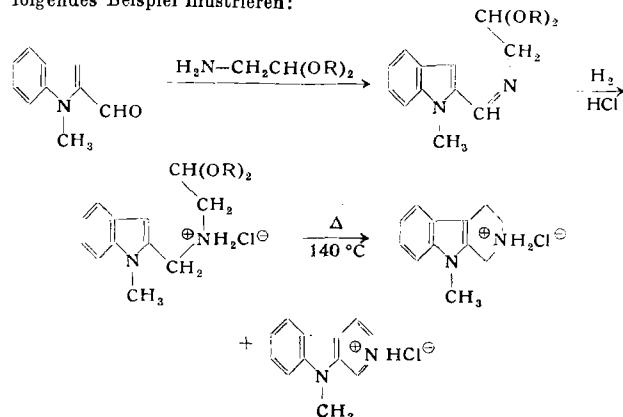
<sup>40</sup> W. Jenny, Helv. chim. Acta 35, 845, 1591 [1952].

<sup>41</sup> W. Jenny, ebenda 36, 1278 [1953].

Der breite Anwendungsbereich dieser  $\gamma$ -Carolin-Synthese läßt sich durch die Synthese der Verbindungen III und IV veranschaulichen, welche sich analog II thermisch leicht aromatisieren lassen.



Die neue Synthese der  $\beta$ -Caroline nimmt ihren Ausgang vom bisher unbekannten N-Alkyl- $\alpha$ -formyl-indol und läßt sich durch folgendes Beispiel illustrieren:



W. KLEM M, Münster: Untersuchungen über die Halogenide des Titans und Zirkoniums (gemeinsam mit E. Holze und W. Basualdo).

Im  $\text{ZrJ}_4$  liegt ähnlich wie im  $\text{TiJ}_4$  ( $\text{SnJ}_4$ -Typ) eine kubisch dichteste Packung der  $\text{J}^-$ -Ionen vor, die Metallionen besetzen aber nicht die Tetraeder-, sondern die Oktaederlücken (ein ähnliches Koordinationsgitter hat  $\text{R. Hoppe}$  beim  $\text{SnF}_4$  gefunden).  $\text{ZrBr}_4$  kristallisiert ganz ähnlich, aber leicht tetragonal verzerrt.

Bei den Ti-Trihalogeniden haben wir zwei Strukturtypen gefunden: 1. die schon bekannte Blättchenstruktur („B-Form“) und 2. eine bislang unbekannte Struktur mit ähnlicher (hexagonal-dichtester) Packung der  $\text{J}^-$ -Ionen, aber kettenförmiger Anordnung der Metallionen parallel der c-Achse („N-Form“). Die B-Form findet sich bevorzugt bei  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{TiBr}_3$ , die N-Form bei  $\text{TiJ}_3$ ,  $\text{ZrCl}_3$ ,  $\text{ZrBr}_3$  und  $\text{ZrJ}_3$ . Beide Formen unterscheiden sich auch im magnetischen Verhalten. Das der B-Form ( $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiBr}_3$ ) weist auf ein Aufbrechen von Atombindungen zwischen  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen in einem engen Temperaturbereich hin; die Momente sind größer, als dem Spinwert entspricht. Bei der N-Form ( $\text{TiJ}_3$ ) konnte  $\chi_1$  (1 c-Achse) und  $\chi_{\text{Mittel}}$  gemessen und hieraus  $\chi_{\parallel}$  berechnet werden. Die kleinen, kaum temperaturabhängigen  $\chi_{\perp}$ -Werte wurden für Ketten aus paramagnetischen Ionen theoretisch vorausgesagt. Auffällig ist bei den  $\chi_{\parallel}$ -Werten der bei tiefen Temperaturen auftretende Diamagnetismus, der durch einen „Superaustausch“ gedeutet werden könnte.

$\text{TiJ}_2$  wurde durch thermische Zersetzung von  $\text{TiJ}_3$  im Vakuum pulverförmig, durch Reaktion von  $\text{TiJ}_3$  mit Ti und anschließende Sublimation in schönen Blättchenkristallen erhalten. Stets lag die Brück-Struktur vor. Das magnetische Verhalten des  $\text{TiJ}_2$  ist auffällig, da eine außerordentlich starke Temperaturhysterese auftritt: man erhielt bei Abkühlen bzw. Erhitzen ganz verschiedene  $\gamma$ -T-Kurven, was bei paramagnetischen Stoffen selten ist. Die (nicht streng durchführbare) Auswertung ergibt (im Gegensatz zu den Ergebnissen bei der B-Form von  $\text{TiX}_3$ ) kein Anzeichen dafür, daß das magnetische Moment des  $\text{Ti}^{2+}$ -Ions bei höheren Temperaturen größer wird, als dem Spinmoment entspricht.

W. KLYNE und C. DJERASSI, London und Detroit: Untersuchungen über die Dispersion des molekularen Drehvermögens cyclischer Ketone.

Rechnet man die Dispersionskurven der optischen Drehung vieler cyclischer Ketone (Steroide, Terpene, Alkaloide, einfache mono- und bicyclische Ketone), die in den letzten vier Jahren

gemessen worden sind<sup>42, 43, 44</sup>), auf die Dispersion des molekularen Drehvermögens um, so ergeben sich interessante Regelmäßigkeiten.

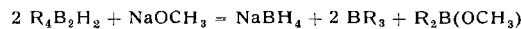
Die Dispersionskurven der molekularen Drehung von Steroidketonen und ihren bicyclischen Analogen wurden verglichen<sup>44</sup>). Die Kurven eines 3-Oxo-5 $\alpha$ -steroids und seines bicyclischen Analogen, 9-Methyl-trans-3-decalon, sind fast identisch, d. h. Anfügen der Ringe C und D an das bicyclische System macht sich in der Dispersion der molekularen Drehung praktisch nicht bemerkbar. Dagegen unterscheiden sich die Kurven eines 17-Oxosteroids und seines Analogen, 8-Methyl-hexahydroindan-1-on, sehr deutlich in ihren Amplituden<sup>45</sup>.

17a-Oxo-n-homosteroide zeigen stark vom Normalen abweichende Dispersionskurven der molekularen Drehung. Ihnen fehlt die charakteristische „Keton-Bande“. Subtrahiert man die Kurve des bicyclischen Analogen, 9-Methyl-trans-1-decalon, von der des n-Homosteroïd-ketons, dann ist die Differenzkurve eine typische „Keton-Bande“ mit zum Decalon entgegengesetzten Vorzeichen. Diese Differenzkurve gibt formal die Wirkung der entfernten Asymmetriezentren, C(8), C(9) usw. wieder.

Die Amplituden<sup>45</sup>  $a$  der von gesättigten Ketonen gegebenen „Banden“ sind für den Typ und die Position der Keto-Gruppe charakteristisch. Zum Beispiel ist  $a$  bei trans- $\beta$ -Decalonen 2900 bis 5600, bei trans- $\beta$ -Hexahydroindanon 21600–27900. Bei Untersuchungen über den Einfluß der vicinalen Stellung zweier Funktionen A und B in einer Verbindung auf die Dispersion der molekularen Drehung muß eine theoretischen Kurve unter der Annahme, daß ein solcher Einfluß nicht vorhanden ist, nach der Formel  $M(AB) = M(A) + M(B)$  berechnet werden (nicht wie früher<sup>43</sup>) angegeben  $M(AB) = \frac{1}{2} [M(A) + M(B)]$ , wobei  $M(A)$  und  $M(B)$  die molekularen Drehwerte zweier geeigneter monofunktioneller Verbindungen sind.

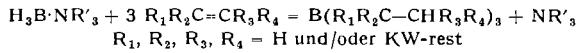
**R. KÖSTER**, Mülheim/Ruhr: Neue präparative Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Borwasserstoff-Verbindungen.

Tetraalkyldiborane  $B_2H_2R_4$ , aus Bortrialkylen durch Hydrierung leicht zugänglich<sup>46</sup>), sind thermisch erstaunlich stabil (destillierbare Flüssigkeiten). Sie reagieren mit Olefinen unter Bildung von gemischten Bortrialkylen, die i. allg. bei erhöhter Temperatur in die reinen Bortrialkyle disproportionieren. Nicht nur mit Alkali<sup>46</sup>) und Erdalkalihydriden bzw. bei der Einwirkung von geschmolzenen Alkalimetallen<sup>46</sup>), sondern auch mittels Metallalkoholaten lassen sich die Alkyldiborane spalten. Neben den entsprechenden Metallborhydrid werden Bortrialkyle und Alkylborästeester gebildet, z. B.:

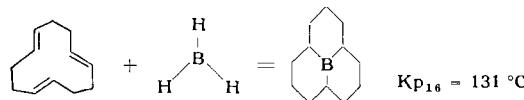


Eine vollständige Hydrierung der Bortrialkyle oder Bortriaryle führt zum Diboran  $B_2H_6$ . Allerdings verläuft diese Reaktion nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ohne Komplikationen (140–160 °C). In Anwesenheit von tertiären Aminen entstehen bei der Druckhydrierung die N-Trialkylborazane  $H_3B-NR_3$ <sup>47</sup>). Aus diesen sind Metallborhydride<sup>47</sup>) und Diboran<sup>48</sup>) leicht herstellbar.

Aus N-Trialkylborazanen können auch sehr leicht aliphatische bor-organische Verbindungen gewonnen werden:



In quantitativer Ausbeute bilden sich bei Temperaturen wenig oberhalb 100 °C ohne Zusatz eines Überträgers (wie beispielsweise  $AlCl_3$ <sup>49</sup>)) sowohl aus Monoolefinen als auch aus mehrwertigen Olefinen die entsprechenden Bortrialkyle. Sehr interessant ist die in Zusammenarbeit mit G. Wilke gefundene Umsetzung des N-Triäthylborazans mit dem heute leicht zugänglichen Cyclododekatrien (1,5,9)<sup>50</sup>). In einer ausgesprochen selektiv verlaufenden Reaktion bildet sich hierbei nahezu quantitativ ein „einkerniger“ Bor-Heterocyclo:



Diese Centro-Borverbindung ist thermisch sehr stabil, sie läßt sich nicht hydrieren und gibt mit Olefinen keine Verdrängungsreaktion<sup>46</sup>). Dagegen bildet sie ein Additionsprodukt mit Ammonium

<sup>42</sup>) J. Amer. chem. Soc. 77, 4354, 4359, 4364 [1955]; 78, 440, 3163 [1956]; 79, 1506 [1957]; Chem. and Ind. 1956, 988.

<sup>43</sup>) J. Amer. chem. Soc. 78, 3761 [1956].

<sup>44</sup>) Ebenda 78, 6362, 6377 [1956].

<sup>45</sup>) Proc. chem. Soc. [London] 1957, 55.

<sup>46</sup>) R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

<sup>47</sup>) R. Köster, diese Ztschr. 69, 94 [1957].

<sup>48</sup>) R. Köster u. K. Ziegler, diese Ztschr. 69, 94 [1957].

<sup>49</sup>) H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. 78, 5694 [1956].

<sup>50</sup>) G. Wilke, diese Ztschr. 69, 397 [1957].

niak und ist äußerst lufempfindlich. N-Trialkylborazane können durch Umsetzung mit Alkoholen bzw. sekundären Aminen auch zur Gewinnung von Borsäureestern bzw. Borsäuretriamiden verwendet werden. Als Reduktionsmittel sind sie ebenfalls geeignet.

**W. KOLOS**, Warschau: Die Korrelation der  $\pi$ -Elektronen des Äthylen-Moleküls.

Die Anregungsenergien von Äthylen wurden berechnet unter der Annahme, daß für die  $\pi$ -Elektronen in den Singulett-Zuständen die molekularen Elektronenwolken (*molecular orbitals*) durch die Gleichung

$$\psi_i = N_j \phi_i(r_1, r_2) r_{12}$$

beschrieben werden können, wobei  $\phi_i(r_1, r_2)$  die Wellenfunktion der gewöhnlichen *molecular-orbital*-Methode ist und  $r_{12}$  den gegenseitigen Abstand der Elektronen angibt. Diese Wellenfunktion verschwindet, wenn sich beide Elektronen an derselben Stelle aufhalten und gibt damit die Tendenz der Elektronen, getrennt zu bleiben, wieder.

Für den Triplet-Zustand wurde die gewöhnliche *molecular-orbital*-Wellenfunktion verwendet. Diese Wellenfunktion ist antisymmetrisch in den Raumkoordinaten der beiden Elektronen und ihr Verhalten für  $r_1 \rightarrow r_2$  ähnlich dem der oben vorgeschlagenen Wellenfunktion für die Singulett-Zustände. Einige zusätzliche Vereinfachungen wurden bei den Berechnungen eingeführt.

Die berechneten Anregungsenergien für die T- und V-Zustände sind 6,2 bzw. 7,6 eV und stimmen mit den experimentellen Werten 6,4 und 7,6 eV ausgezeichnet überein.

**S. LANDA** und **S. HÁLA**, Prag: Über einige neue Derivate des Adamantans und ein neues Verfahren zur Isolierung des Adamantans aus Erdöl.

Es wurde gefunden, daß Adamantan mit Thioharnstoff ein gut kristallisiertes Addukt bildet. Mit Hilfe dieser Addukt-Bildung läßt sich die Abtrennung des Adamantans aus dem Erdöl von Hodonin wesentlich vereinfachen und verbessern.

Läßt man das durch Bromierung von Adamantan erhältliche Monobrom-adamantan in ätherischer Lösung mit Natrium reagieren, so erhält man Diadamantyl. Die gleiche Umsetzung in Benzol liefert neben Diadamantyl Phenyl-adamantan. Diese Verbindung wird ausschließlich gebildet, wenn man die Reaktion in Benzol bei 200 °C ausführt. Es wurden ferner Äthyl-, n-Propyl- und Cyclohexyl-adamantan unter den Bedingungen der Wurtzschen Synthese hergestellt.

**W. LANGENBECK**, Halle und Rostock: Über Chelatkatalysen.

Sorgfältig gereinigte Oxyhämoglobine verschiedener Säugetiere und Vögel unterscheiden sich deutlich in ihrer Peroxydase-Wirkung gegenüber Pyrogallol. Die chemische Natur des Protein-Teiles beeinflußt also die Aktivität des Chelates. Von einfachen synthetischen Chelaten wurden solche des Phenanthrolins und seiner Derivate sowie besonders solche des Sulfosalicylaldehyd-äthylendiimins katalytisch gemessen. Die starke Aktivierung der Metall-Ionen durch diese Liganden wird auf die Bildung koordinativ ungesättigter Chelate zurückgeführt. Eine besondere Art von Komplexbildungskatalysatoren sind die Salze organischer Sulfonsäuren, welche Veresterungen stark katalysieren. Die Wirkung steigt in der Reihenfolge: Calcium, Magnesium, Kupfer, Aluminium stark an. Die Katalyse verläuft im wasserfreien Medium am schnellsten, beruht aber nicht auf Hydrolyse. Vielmehr entsteht durch Komplexbildung mit der zu veresterten Carbonsäure eine starke Komplexsäure. Metallsalze der Sulfoessigsäure geben bei Abwesenheit von Wasser starke Chelatsäuren.

**G. LANGHAMMER**, Leipzig: Thermodiffusion makromolekularer Substanzen in Lösung.

Die Thermodiffusion makromolekularer Substanzen, insbes. von Polystyrol, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln wurde nach der Trennrohrmethode untersucht. Die Abhängigkeit des Trennungsverlaufs von den äußeren Parametern wird durch die Theorie von DeGroot gut beschrieben. Die Thermodiffusion kann zur Fraktionierung von Hochpolymeren benutzt werden. Besondere Aussichten bietet die Anwendung auf Polystyrol, Polyacrylnitril und Triacetylcellulose.

**M. F. LAPPERT**, London: Neue Ergebnisse aus der Chemie organischer Bor-Verbindungen.

Es wurden Komplexbildungsreaktionen von Bor-Verbindungen ( $B(OR)_3$ ,  $R'B(OR)_2$ ,  $R_2BOR$ ,  $R_3B$ , wobei R = Alkyl oder Aryl,  $R'$  = n-Butyl oder Phenyl) mit Aminen untersucht. Mit Pyridin als Bezugsbasis ergab sich, daß die Stärke der Lewis-Säuren in der Reihenfolge  $Ph_2BOR > PhB(OR)_2 > Bu_2BOR > BuB(OR)_2 > B(OR)_3$  abnimmt (Ph = Phenyl, Bu = n-Butyl, R = Alkyl und

konstant für die ganze Reihe). Ist dagegen R = Aryl, so ist die Verbindung in jedem Falle eine starke Lewis-Säure, es sei denn, die Aryl-Gruppe ist 2,6- oder (weniger wirksam) 2-substituiert. Weiterhin nimmt bei R = unsubstituiertes Alkyl die Stärke der Lewis-Säure mit zunehmender Kettenlänge und Verzweigung ab, wogegen die Verbindungen mit R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>- starke Lewis-Säuren sind. Mit einigen dieser Bor-Verbindungen als Bezugssäuren ergab sich die relative Stärke einer Reihe von Basen als NH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> > (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH > (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N. Anscheinend ist bei Gruppen, die direkt an das Donator- oder Acceptor-Atom gebunden sind, der Einfluß sterischer Faktoren auf die Säuren- oder Basenstärke vorherrschend, wogegen polare Effekte (Mesomerie und Induktion) für den Einfluß von Gruppen Bedeutung haben, die an benachbarte Atome gebunden sind.

**T. S. LASZLO**, Wood-Ridge (USA): *Untersuchungen bei hohen Temperaturen mit dem Sonnenofen.*

Eine Methode für Messungen sehr hoher Wärmestrahlungen wurde entwickelt, um die Verteilung der Strahlungsdichte in der Brennpunktzone eines paraboloidalen Reflektors festzustellen. Die Resultate dieser Messungen an dem Sonnenofen der Fordham Universität ergeben, in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt, eine Glockenkurve.

Weiter wurde eine neue Methode für die Messung der Emission entwickelt mit folgenden Vorteilen: a) die Emissionsmessungen können mit demselben optischen Pyrometer und daher an denselben Wellenlängen ausgeführt werden wie die Temperaturmessungen; b) die Emission kann bei den gleichen Temperaturen gemessen werden, bei denen die Untersuchungen stattfinden, für welche die Emissionswerte für optische Temperaturmessungen benötigt werden und c) die Oberflächenglätte des Versuchsstoffs ist bei den Emissionsmessungen und bei den weiteren Untersuchungen gleich.

**J. B. LEWIS**, Harwell: *Auflösung von Metallen in Quecksilber.*

Beim Studium der Auflösung von metallischem Blei, Zinn und Zink in flüssigem Quecksilber ergibt sich, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Blei und Zinn die Diffusion der gelösten Metalle im Quecksilber ist, beim Zink dagegen eine chemische Reaktion an der Phasengrenze. Die Versuche wurden in einem rotierenden, zylindrischen, mit Quecksilber gefüllten Gefäß mit feststehenden, konzentrisch montierten, zylindrischen Metallstäben ausgeführt.

**F. G. MANN**, Cambridge (England): *Synthese organischer heterocyclischer Phosphor-Verbindungen.*

Solche Verbindungen wurden bisher durch Reaktion eines Grignard-Reagens (z. B. BrMg(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>MgBr) mit Aryl- oder Alkyl-dichlorphosphan (z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>) dargestellt. Mit Lithium-Verbindungen, die sich oft leichter bilden als Grignard-Reagentien, konnte aus 2,2'-Dilithium-diphenyläther und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub> das 10-Phenyl-phenoxyphosphan in 63 proz. Ausbeute erhalten werden. Ebenso ergibt die Reaktion von 2,2'-Dilithiumdibenzyl mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub> 1-Phenyl-1-phospha-2,3-6,7-dibenzocyclohepta-2,6-dien. Dieses Phosphan existiert in zwei Formen (Fp 75–75,5 °C und 94,5–95 °C), und jede ist isomorph mit der entsprechenden Form der analogen As-Verbindung (Fp 59–59,5 °C und 78,5–79 °C).

Als zweites synthetisches Verfahren läßt man HBr auf Verbindungen, die –PR<sub>2</sub> und –CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> in geeigneten Positionen enthalten, einwirken. –CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> wird dabei in –CH<sub>2</sub>Br überführt, und dieses reagiert unter Cyclisierung und Quaternisierung mit der –PR<sub>2</sub>-Gruppe. Wenn R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> kann durch thermische Zersetzung der entstandenen Verbindung das tertiäre Phosphan erhalten werden. So wurden dargestellt: 1,2,3,4-Tetrahydro-2-p-hydroxyphe-nyl-2-phenyl-isophosphinoliniumbromid (A), P-spiro-his-1,2,3,4-tetrahydro-phosphinolinium-bromid (B), 1-Äthyl-phosphindolin, 1-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydro-phosphinolin und 2-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydro-isophosphinolin. (A) und (B) sind die ersten quaternären bzw. spirocyclischen Phosphonium-Salze, die optisch aktiv erhalten werden konnten.

Bei einem dritten Verfahren läßt man Phenyl-phosphan-bis-magnesiumbromid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(MgBr)<sub>2</sub>, mit z. B. N,N-bis-2-Brom-äthyl-anilin reagieren und erhält so Hexahydro-1,4-diphenyl-1,4-azaphosphan.

Ein vierter Verfahren geht von Alkylendibromiden aus. Der Ring wird durch zweifache Quaternisierung geschlossen, z. B. Reaktion von Äthylendibromid mit o-Diäthylphosphinophenyl-diäthylarsin oder mit 4-Methyl-o-phenylen-bis-(diäthylphosphin).

Als fünfte Methode wird z. B. Phenylphosphan mit Natrium in flüssigem Ammoniak behandelt. Dabei bildet sich C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PHNa, das mit Äthyljodid zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und weiter zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Na umgesetzt wird. Hieraus entstehen mit Halogen-Verbindungen tertiäre Phosphine, die leicht in cyclische Verbindungen umgewandelt werden können.

**A. MÜNSTER**, Frankfurt/M.: *Oxydation von Titannitrid*<sup>51</sup>.

Die Zunderisothermen von TiN wurden in reinem Sauerstoff bei Normaldruck zwischen 625 °C und 1025 °C gemessen. Die Kurven lassen sich im gesamten Temperaturbereich durch ein Zeitgesetz der Form  $t = ay^2 + b$  darstellen. Die Konstanten a und b sind Temperaturfunktionen, y bedeutet die Gewichtszunahme pro Oberflächeneinheit. Die aus den Konstanten a und b abgeleiteten parabolischen und linearen Geschwindigkeitskonstanten folgen jeweils für sich die Arrheniussche Gleichung. Es ergeben sich Aktivierungsenergien von 54,3 kcal für den parabolischen und 24,3 kcal für den linearen Anteil des Zeitgesetzes. Der Vergleich der gefundenen Gewichtszunahme der Proben mit der Molzahländerung im Gasraum in einem abgeschlossenen Volumen ergab, daß der Stickstoff bei der Reaktion praktisch quantitativ entweicht. Bei der röntgenographischen Untersuchung der Oxyd-Schichten konnte nur die Bildung der Rutil-Phase festgestellt werden. Ihre Dichte nimmt mit steigender Temperatur von 4,2 auf 3,7 ab. Da eine Platin-Markierung während des Oxydationsvorganges stets an der äußeren Oberfläche der Oxyd-Schicht verbleibt, ist anzunehmen, daß die eigentliche Oxydationsreaktion an der inneren Phasengrenze Nitrid/Oxyd abläuft. Die Reaktion ist verknüpft mit einer gegenläufigen Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff durch die Rutil-Zunderschicht. Aus dem Vergleich der Aktivierungsenergien bei der Oxydation des reinen Titans, bei welcher ebenfalls die Diffusion des Sauerstoffs durch die Zunder-Schicht im wesentlichen geschwindigkeitsbestimmend ist, kann man schließen, daß die gegenläufige Bewegung des Stickstoffs im Bereich der Volumendiffusion keine wesentliche Behinderung für die Sauerstoff-Diffusion innerhalb der Oxyd-Schicht darstellt.

**R. MUXART**, Paris: *Chemische Umwandlungen bei der Kernreaktion <sup>14</sup>N(n,p)<sup>14</sup>C.*

Bei der (n,p)-Reaktion mit <sup>14</sup>Stickstoff ergibt sich u. a. die Möglichkeit der Synthese <sup>14</sup>C markierter Moleküle. Diese einfache Methode zeigt jedoch einen wesentlichen Nachteil: für eine wirksame Trennung muß eine kleine Menge des Stoffes, der aus dem Gemisch entfernt werden soll, nach der Bestrahlung als Trägersubstanz zugesetzt werden. Da die radioaktiven Ausbeuten nur gering sind (einige μμC/mg), wird hierdurch die spezifische Aktivität zu sehr verringert. Die Papierchromatographie scheint eine Trennung der gewünschten <sup>14</sup>C-Molekel in Gegenwart sehr geringer Trägermenge zu ermöglichen. Bei der <sup>14</sup>N(n,p)<sup>14</sup>C-Reaktion mit der 5,6-Benzacridin-Molekel, bei welcher Verf. die Bildung des 5,6-Benzanthracens-<sup>14</sup>C und des 5,6-Benzacridins-<sup>14</sup>C in einer Menge von 0,2% bzw. 4% der Gesamtaktivität gezeigt hatten, wurde zunächst eine qualitative Trennung des 5,6-Benzanthracens-<sup>14</sup>C mittels Papierchromatographie in Gegenwart von 2 γ Benzanthracen als Trägersubstanz nach der Methode von Tardell versucht. Die Lage der höchsten Radioaktivität, durch lebhafte Blaufluoreszenz im UV-Licht bei R<sub>f</sub> 0,56 kenntlich, ist nach den Testversuchen (mittlerer R<sub>f</sub>-Wert 0,58 ± 0,03) und dem Vergleich (R<sub>f</sub> 0,59) auf das 5,6-Benzanthracen zurückzuführen.

**G. NATTA, G. MAZZANTI und P. PINO**, Mailand: *Hochpolymere von Acetylen-Kohlenwasserstoffen, erhalten mittels Organometall-Komplexen von Zwischenschalelementen als Katalysatoren.*

Die durch Reaktion zwischen Halogeniden oder Alkoholaten des Titans und Aluminiumalkyl-Verbindungen erhaltenen Katalysatoren polymerisieren das Acetylen und die Acetylén-Kohlenwasserstoffe mit einer endständigen Dreifachbindung.

Durch Polymerisation des Acetylens wurde ein Polymeres erhalten, das zum größten Teil ein festes, in den organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt darstellt. Aus Methyl-, Äthyl- und Butyl-acetylen wurden hingegen gummiartige, in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere erhalten; im Falle des Polymeren des Butylacetylen wurde eine in Aceton unlösliche, aber in Äther lösliche Fraktion abgetrennt, die zu einer Strukturuntersuchung des Polymeren benutzt wurde.

Das Polymeres des Butylacetylen liefert mit Trichloressigsäure und mit Tetranitromethan die Farbreaktionen, die für Doppelbindungen charakteristisch sind. Es ist, wie im allgemeinen die ungesättigten Polymeren mit sehr hohem Molekulargewicht, in Gegenwart von Raney-Nickel schwer hydrierbar; es ist bis zu einem Verbrauch von etwa 0,85 Mol Perbenzoësäure je Monomereinheit leicht oxydierbar. Das dabei erhaltenen Epoxid wurde hydrolysiert und mit Bleitetraacetat weiter oxydiert. Aus den Oxydationsprodukten wurde Valeriansäure neben kleineren Mengen an Buttersäure und Propionsäure isoliert.

Das UV-Spektrum zeigt eine breite Absorptionsbande im Ultravioletten, mit einem Absorptionsmaximum unterhalb 220 μ. Das Infrarot-Spektrum zeigt zwei Banden bei 13,48 μ und 13,74 μ, die an ungesättigte Kohlenstoffatome gebundene Butyl-Gruppen

<sup>51)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 69, 281 [1957].

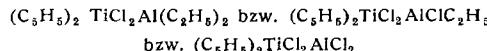
zugeschrieben werden können. Diese Banden verschwinden nach Hydrierung, wobei eine einzige Bande bei  $13,77 \mu$  auftritt, die den Butyl-Gruppen zugeschrieben werden kann.

Das Infrarot-Spektrum des hydrierten Poly-Hexins erwies sich als sehr ähnlich dem des Poly-Hexens, das durch Polymerisation des Hexen-1 mit Katalysatoren des gleichen Typs erhalten worden war.

Aus diesen vorläufigen Untersuchungen ergibt sich, daß das Poly-Hexin ein im wesentlichen lineares, äußerst ungesättigtes Polymeres ist, das C<sub>4</sub>-Seitengruppen, in der Hauptsache Butyl-Gruppen, enthält. Die Gegenwart von Buttersäure in den Oxydationsprodukten beweist die Möglichkeit einer geringfügigen Wanderung der Doppelbindungen der Hauptkette in die Seitenketten unter Bildung von Butylen-Gruppen (mittels Doppelbindung an die Hauptkette gebunden).

G. NATTA, U. GIANNINI, G. MAZZANTI und P. PINO, Mailand: *Kristallisierbare Organometall-Komplexe, die Titan und Aluminium enthalten.*

Durch Reaktion zwischen Dicyclopentadienyl-titan-dichlorid und Aluminiumtriäthyl bzw. Aluminiumdiäthyl-monochlorid bzw. Aluminiummonoäthyl-dichlorid, wurden drei Komplexe der Formeln:



isoliert.

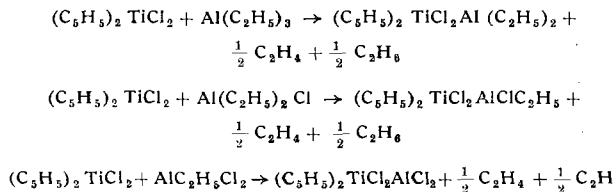
Diese Komplexverbindungen, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus n-Heptan gereinigt wurden, besitzen Schmelzpunkte von 126–130 °C bzw. 90–95 °C bzw. 160 °C.

Das Vorliegen der Gruppierung Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in den Komplexen wurde chemisch nachgewiesen und mittels der UV- und IR-Spektren bestätigt.

Das Vorliegen von an Aluminiumatome gebundenen Äthyl-Gruppen wurde durch Zersetzung der Komplexe mit Alkoholen und durch Analyse der entwickelten Gase bewiesen.

Die Messung des magnetischen Moments (1,7 B), die am Komplex (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ausgeführt wurde, zeigt die Anwesenheit eines einsamen Elektrons. Diese Eigenschaft sowie die Farbe dieser Komplexverbindung können gut interpretiert werden, falls man die Anwesenheit eines dreiwertigen Titan-Atoms im Komplex annimmt.

Die Bildungsreaktion dieser Komplexverbindungen kann, unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der während der Reaktion entwickelten Gase, folgendermaßen schematisiert werden:



Diese Komplexverbindungen reagieren rasch mit Sauerstoff und mit Verbindungen mit labilem Wasserstoff, wie Chlorwasserstoff, Wasser und Alkoholen.

Die Alkyl-Gruppen enthaltenden Komplexe oder ihre eventuellen Umwandlungsprodukte katalysieren die Polymerisation des Äthylen, die, wenn auch recht langsam, auch bei Zimmertemperatur und Normaldruck ablaufen kann. Die Isolierung von metallorganischen Bindungen enthaltenden Bimetall-Komplexen des Titans und Aluminiums dürfte nützliche Hinweise für das weitere Studium des Wesens der von K. Ziegler vorgeschlagenen Polymerisationskatalysatoren liefern.

G. NATTA, F. DANUSSO und G. MORAGLIO, Mailand: *Dilatometrische Eigenschaften und Struktur isomerer Polymerer des Äthylen und von  $\alpha$ -Olefinen.*

Die spezifischen Volumina von verschiedenen Polyäthylenen und von stereoisomeren, amorphen oder kristallinen Polymeren des Propylens und des Butylens wurden als Funktion der Temperatur bestimmt.

Die dilatometrischen Kurven der hochgradig kristallinen Polymeren zeigen im Schmelzbereich die Tendenz, die für Umwandlungen erster Ordnung typische Diskontinuität in der Gestalt der Kurven anzunehmen. Die dilatometrischen Kurven der verzweigten (Polyäthylen) oder Stereoblock-Polymeren (Polypropylene und Polybutylene) mit mittlerer oder geringer Kristallinität besitzen im Schmelzbereich einen weniger diskontinuierlichen Verlauf und eine niedrigere obere Schmelztemperatur, wie sie für die Strukturen von Copolymeren typisch ist.

Im geschmolzenen Zustand stimmen die spezifischen Volumina von amorphen, mittelkristallinen und hochkristallinen Polymeren desselben Monomeren innerhalb der experimentellen Fehler überein.

Mit Hilfe von dilatometrischen Messungen bei niedriger Temperatur wurden auch die isphasigen Umwandlungstemperaturen (Glasphase) bestimmt.

Auf Grund aller experimentellen Daten wurden Formeln gefunden, die die rasche Bestimmung der Kristallinität von Proben der drei Typen von Polyolefinen mit Hilfe einer einzigen Dichtemessung erlauben.

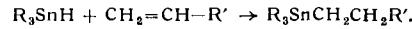
	Polyäthylen	Polypropylen	Polybutylen
T <sub>f</sub> maximal beobachtet in °C	138	176	136
T <sub>v</sub> °C .....	-21	-35	-45
V <sub>sp</sub> 30 °C { amorph .....	(1,17)	1,173	1,154
krist. ....	0,990	1,072	1,058
( $\frac{\delta V_{sp}}{\delta T}$ ) <sub>p</sub> · 10 <sup>4</sup> { amorph .....	8,95	9,0	9,0
krist. ....	3,0	4,2	3,8
$\Delta V_f$ $\frac{V_{kr}}{V_{fr}}$ .....	0,234	0,150	0,138

Tabelle 1

Tabelle 1 zeigt für jeden der drei Typen von Polyolefinen die Schmelz- und die isphasigen Umwandlungstemperaturen, die spezifischen Volumina und die Ausdehnungskoeffizienten bei Zimmertemperatur der amorphen und der entsprechenden, als völlig kristallin angenommenen Polymeren. Sie enthält außerdem die prozentualen Variationen der Schmelzvolumina für den Übergang vom festen, als völlig kristallin angenommenen, zum geschmolzenen Zustand.

J. G. NOLTES und G. J. M. van der KERK, Utrecht: *Eine neue Bildungsweise der Zinn-Kohlenstoff-Bindung.*

Organozinnhydride – eine bisher wenig studierte Körperlasse – addieren sich glatt an reaktive Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindungen unter Bildung von stabilen Zinn-Kohlenstoff-Bindungen, wobei das Zinn-Atom endständig verknüpft wird. Die Anlagerung eines Monohydrides an ein substituiertes Alken-1 verläuft wie folgt:



Die Reaktion erlaubt die direkte Anknüpfung von vielerlei funktionell substituierten Alkyl-Gruppen am Zinn-Atom. Es wurden so Verbindungen erhalten, worin R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und R' = -COOCH<sub>3</sub>, -CN, -CONH<sub>2</sub>, -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>OOCCH<sub>3</sub>, -CH(OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sowie weiteren Varianten.

Triphenylzinnhydrid zeigte sich reaktiver als die aliphatischen Organozinnhydride. Bis jetzt sind keine Katalysatoren für diese Umsetzungen bekannt geworden.

Die durch Addition neu hergestellten Zinn-Kohlenstoff-Bindungen sind sehr stabil. Unsubstituierte Phenyl- und Alkyl-Gruppen werden leichter durch Halogene abgespalten als die  $\beta$ - (oder entfernter) substituierten Alkyl-Gruppen.

Der Anwendungsbereich der neuen Synthese wird noch dadurch erweitert, daß die funktionellen Gruppen mittels nucleophilen Reagentien, z. B. Alkalien, Lithium-aluminiumhydrid oder Grignard-Verbindungen umgesetzt werden können. In dieser Weise wurden Verbindungen mit R' = -COOH, -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, u. a. erhalten.

Wenn man von Di- oder von Trihydriden ausgeht, gelingt es zwei bzw. drei neue Zinn-Kohlenstoff-Bindungen zu bilden. So konnte z. B. eine Serie vollständig wasserlösliche Organozinn-Verbindungen dargestellt werden, nämlich (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONa, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONa)<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Sn(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONa)<sub>3</sub>.

C. G. OVERBERGER, J. G. LOMBARDINO und R. G. HISKEY, Brooklyn, N.Y.: *Oxidation von cis- und trans-1-Amino-2,6-diphenyl-piperidin. Eine neuartige Ringschlußreaktion.*

Bei der Quecksilberoxyd-Oxydation 1,1-disubstituierter Hydrazine wurde eine neue stereospezifische Ringverengung beobachtet. Die Hydrazine, cis- und trans-1-Amino-2,6-diphenyl-piperidin, entstanden durch Nitrosierung der entsprechenden 2,6-Diphenylpiperidine und anschließende Reduktion der entstandenen Nitrosamine mit Lithium-aluminiumhydrid. Die Konfiguration der 2,6-Diphenylpiperidine konnte durch Spaltung des trans-Isomeren in seine beiden enantiomorphen Formen bewiesen werden. Nach Reduktion von trans-1-Nitroso-2,6-diphenylpiperidin mit

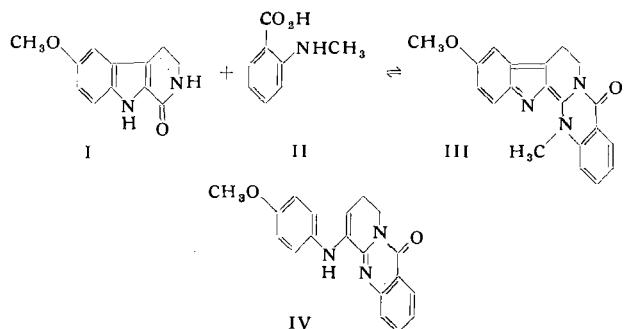
Lithium-aluminiumhydrid ließ sich neben dem erwarteten trans-Hydrazin eine kleine Menge cis-Hydrazin isolieren. Ein unabhängiges Experiment mit dem erhaltenen trans-Hydrazin bestätigte, daß durch Lithium-aluminiumhydrid in Äther das trans-Isomere in das cis-Isomere umgewandelt wird.

Quecksilberoxyd-Oxydation von cis-1-Amino-2,6-diphenyl-piperidin bei 58 °C ergab die theoretische Menge Stickstoff, 25 % 1,5-Diphenyl-1-penten und 65 % reines cis-1,2-Diphenylecyclopentan. Die IR-Spektren einer Mischung der Reaktionsprodukte und einer Mischung aus authentischem 1,5-Diphenyl-1-penten und cis-1,2-Diphenylecyclopentan zeigten identische Absorptionen. Es war also kein trans-Diphenylecyclopentan gebildet worden. Der Mischschmelzpunkt von cis-1,2-Diphenylecyclopentan aus der Oxydationsreaktion und einer authentischen Probe war nicht erniedrigt.

Oxydation des trans-Hydrazins unter identischen Bedingungen ergab die theoretische Menge Stickstoff, 59 % trans-1,2-Diphenylecyclopentan, 12 % cis-1,2-Diphenylecyclopentan und 21 % 1,5-Diphenyl-1-penten. Die leichte Isomerisierung dieser Hydrazine aus der trans- in die cis-Reihe könnte die Bildung der kleinen Menge cis-1,2-Diphenylecyclopentan aus dem trans-Hydrazin bei dieser im übrigen stericospezifischen Ringkontraktion erklären.

I. J. PACHTER, R. F. RAFFAUF, G. E. ULLYOT und O. RIBEIRO, Philadelphia: *Die Trennung und Identifizierung der Alkaloide von Hortia arborea.*

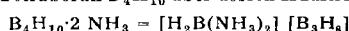
Unter sieben aus *Hortia arborea* isolierten Basen waren zwei neue Alkaloide, Hortiamin und Hortiacin. Das Hauptalkaloid Hortiamin,  $C_{20}H_{17}O_2N_3$ , (Fp 208 °C unter Zersetzung), kristallisiert in orange-roten Nadeln aus Benzol und als gelbes Hydrat,  $C_{20}H_{19}O_3N_3$ , aus 90 proz. Äthanol. Hydrolyse mit alkoholischem Kaliumhydroxyd ergibt 6-Methoxy-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyrid(3,4-b)indol (I) und N-Methylanthranilsäure (II). Hortiamin hat die Struktur III und konnte durch Rekondensation der Hydrolyseprodukte synthetisiert werden.



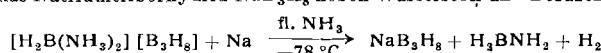
Hortiamin bildet ein gelbes Hydrochlorid, das unter Zersetzung schmilzt (Fp 243 °C), wobei eine Substanz entsteht, die mit dem zweiten neuen Alkaloid, Hortiacin,  $C_{19}H_{15}ON_3$  (Fp 252 °C), identisch ist. Hortiacin kristallisiert in blaßgelben Nadeln, enthält eine Methoxy-Gruppe und hat Struktur IV. Es konnte auf ähnlichem Wege wie Hortiamin synthetisiert werden.

R. W. PARRY und G. KODAMA: Michigan (USA): *Di-ammoniakat des Tetraborans und Ammoniakat des Triborans.*

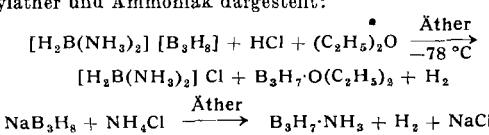
In Gegenwart von Natrium erhält man in flüssigem Ammoniak bei -78 °C aus Tetraboran  $B_4H_{10}$  über dessen Additionsverbindung



das Natriumtriborhydrid  $NaB_3H_8$  neben Wasserstoff und Borazin:



Außerdem wurden die Additionsverbindungen des Triborans mit Diäthyläther und Ammoniak dargestellt:

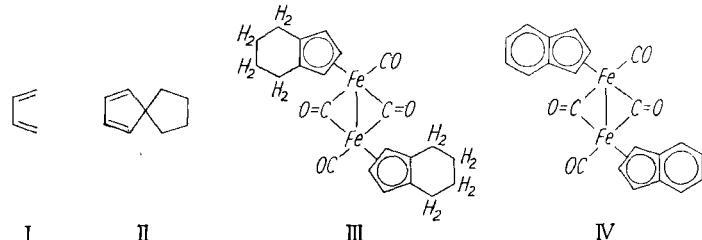


P. L. PAULSON und B. F. HALLAM, Sheffield (England): *Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit konjugierten Dienen.*

Für Butadien-Eisen-tricarbonat  $C_4H_6Fe(CO)_3^{52}$  wurde auf Grund seiner außergewöhnlichen Stabilität, — es löst sich z. B. unverändert in Pyridin oder konz. Schwefelsäure — sowie auf Grund von Abbaureaktionen mit Ozon bzw. Lithiumalanat und der UV- und IR-Spektren, welche auf ein Dien-System schließen

<sup>52)</sup> H. Rheilen u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 482, 161 [1930].

lassen, eine neue Struktur vorgeschlagen. Es wird angenommen, daß der Kohlenwasserstoff coplanar liegt und ähnlich wie aromatische Systeme, z. B. im Ferrocen und im Dibenzolchrom, an das Metall gebunden ist. Eisenpentacarbonyl und Cyclohexadien liefern eine ganz ähnliche Verbindung,  $C_6H_8Fe(CO)_3$ , was auch für die Butadien-Verbindung auf eine cis-Lage I der Doppelbindungen schließen läßt.

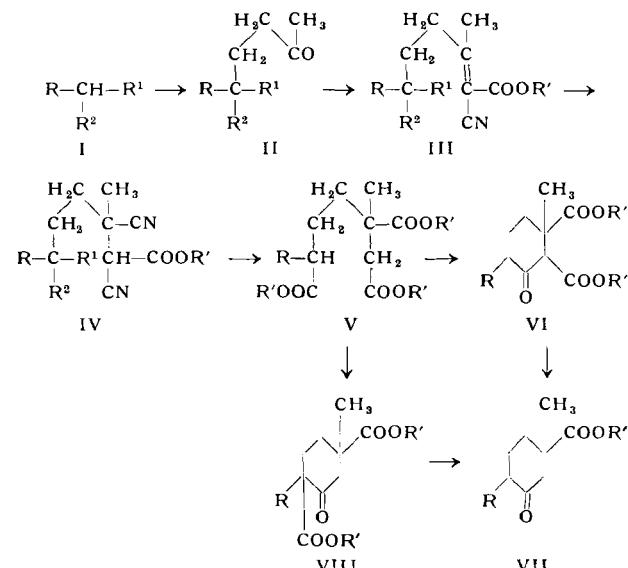


Bei Cyclopentadienen kommt anscheinend solch eine Verbindung trotz Blockierung des Methylen-Kohlenstoffes nicht mehr zu Stande. Statt dessen bilden sich unter Umlagerung des Kohlenstoff-Gerüsts Verbindungen des Typs des Dicyclopentadienyl-di-eisen-tetracarbonyls, so z. B. aus dem Spiran II die Verbindung III.

Auch Inden kann mit Eisenpentacarbonyl ein dem Dicyclopentadienyl-di-eisen-tetracarbonyl analoges Di-indenyl-di-eisen-tetracarbonyl (IV) bilden. Dieses läßt sich analog dem Di-indenyl-eisen über Platin katalytisch hydrieren, wobei nur die Benzol-Kerne angegriffen werden. Das resultierende Octahydro-Derivat ist mit III identisch, wodurch dessen Konstitution einwandfrei bewiesen ist. III zerfällt sich beim Erhitzen zu dem von E. O. Fischer und D. Seus (Z. Naturforsch. 9b, 386 [1954]) bereits beschriebenen Di-(tetrahydro-indenyl)eisen.

M. PROTIVA, M. BOROVICKA und L. NOVÁK, Prag: *Ein neues Verfahren zum Aufbau des C-Ringes bei der Totalsynthese östrogener Hormone.*

Durch die Michaelische Anlagerung von I ( $R = Me, Ph, p\text{-MeOPh}; R^1 = H, COOR'; R^2 = CN, COOR'$ ;  $R' = Me, \text{Äth}$ ) an Methylvinylketon wurden die entsprechenden Methylketone II erhalten, die mit Cyanessigsäureestern kondensiert wurden. An die Cyanester III wurde Cyanwasserstoff angelagert und die Reaktionsprodukte IV wurden der saueren Hydrolyse unter gleichzeitiger Decarboxylierung unterworfen. Durch Veresterung der entstandenen rohen Tricarbonsäuren wurden die Triester V hergestellt. Durch ihre Cyclisierung mittels Natrium in Benzol entstehen einerseits die gewünschten Ketoester VI, die in Alkalihydroxyd-Lösungen löslich sind und durch saure Hydrolyse und Esterifizierung die Ketone VII liefern, andererseits (nur in Fällen wo  $R = Ph$  oder  $p\text{-MeOPh}$ ) die isomeren kristallinen Verbindungen, die in Alkalien unlöslich sind, keine Farbreaktion mit  $FeCl_3$  geben, durch Hydrolyse aber dieselben Ketone VII ergeben. Diesen Verbindungen wird die Struktur VIII zugeschrieben.

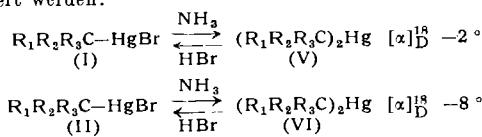


Ketoester von Typen VI und VIII, in denen  $R = p\text{-MeOPh}$ , können nützliche Zwischenprodukte für die Totalsynthese östrogener Hormone sein: Der Cyclohexan-Ring stellt den C-Ring des Steroid-Skeletts dar, die Keto-Gruppe in Stellung 1 ermöglicht

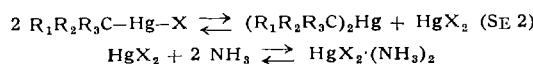
die Einführung einer für den Ringschluß des B-Ringes erforderlichen Seitenkette, und in Stellung 2 kann durch Alkylierung der zum Aufbau des D-Ringes benötigte Rest eingeführt werden.

O. A. REUTOW, Moskau: Über den Mechanismus der elektrophilen Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom.

Es wurde die Stereochemie der Symmetrisierung der Diastereomeren des  $\alpha$ -Brom-quecksilber-phenylglysäure-1-methylesters mit  $[\alpha]_D^{18} - 86^\circ$  (I) und  $[\alpha]_D^{18} - 49^\circ$  (II) durch Ammoniak, des l-3-Brom-quecksilber-camphers mit  $[\alpha]_D^{18} - 31^\circ$  (III) und des d-3-Brom-quecksilber-camphers mit  $[\alpha]_D^{18} + 31^\circ$  (IV) durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  untersucht und gezeigt, daß alle diese Reaktionen, bei denen es sich um eine elektrophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom handelt ( $\text{SE}_E$ ), unter Beibehaltung der Konfiguration verlaufen. Die Resultate, auf deren Grundlage dieser Schluß gezogen wurde, können z. B. für (I) und (II) durch das folgende Schema illustriert werden:

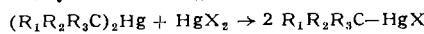


Die Ergebnisse der Untersuchung der Kinetik der Symmetrisierung von (I) und (II) stimmen mit der Hypothese von einem Zwiststufenmechanismus der Reaktion überein.



Somit wurde zum ersten Mal der Mechanismus „ $\text{SE}_E$  2“ mit Beibehaltung der Konfiguration konstatiert, was der theoretischen Hypothese<sup>53)</sup> widerspricht. Das Studium der Symmetrisierung der Diastereomeren des 2-Chlor-quecksilber-camphans, die sich durch die Konfiguration am zweiten Kohlenstoffatom unterscheiden,  $[\alpha]_D^{18} - 10^\circ$  (V) und  $[\alpha]_D^{18} - 15^\circ$  (VI), ergab bei der Einwirkung von Hydrizinhydrat oder Natriumstannit (scheinbar handelt es sich hierbei um eine Radikalreaktion): VI läßt sich leicht zu V isomerisieren. V symmetriert unter Bildung von Quecksilber-bis-camphan, wobei die Konfiguration beibehalten wird.

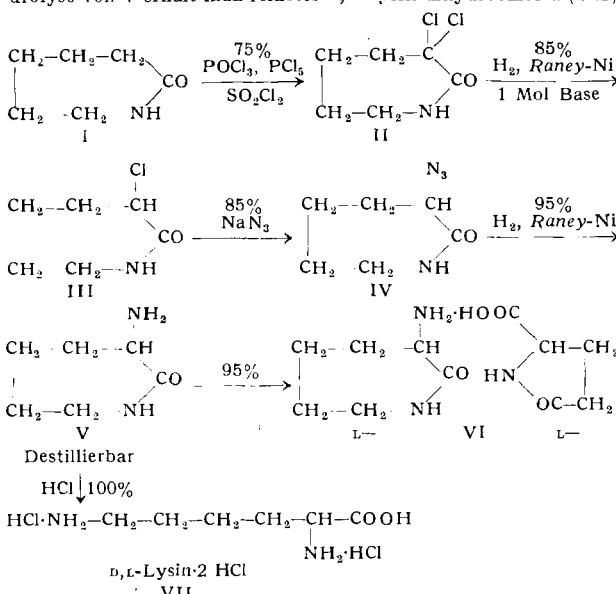
Die Reaktion von symmetrischen quecksilber-organischen Verbindungen mit Quecksilberhalogeniden



wurde gleichfalls untersucht. In zwei Fällen, die als Beispiele für die „ $\text{SE}_E$ “-Reaktion am gesättigten Kohlenstoffatom gelten können, wurde eine Beibehaltung der Konfiguration konstatiert. Somit wurde stets von „ $\text{SE}_E$ “-Reaktionen nur die Beibehaltung der Konfiguration und keine andere stereochemische Änderung gefunden.

H. R. RICKENBACHER und M. BRENNER, Basel: Eine einfache Synthese von L-Lysin.

Eine neue Synthese für die essentielle Aminosäure L-Lysin geht von Caprolactam (I) aus und führt über  $\alpha$ -Aminocaprolactam (V) als Zwischenstufe. V ist im Vakuum destillierbar. Durch saure Hydrolyse von V erhält man reinstes D,L-Lysin-dihydrochlorid (VII).

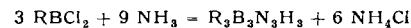


<sup>53)</sup> E. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] 1935, 244.

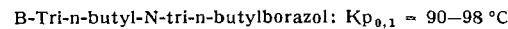
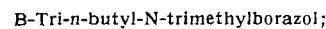
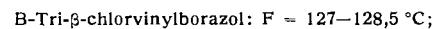
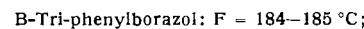
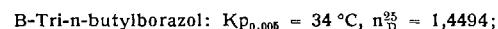
Bereits Stufe V wird in die optischen Antipoden gespalten, was präparativ vorteilhaft ist. Mit L-Pyrrolidoncarbonsäure (aus L-Glutaminsäure) erhält man das Salz des L- $\alpha$ -Aminocaprolactams (VI), aus welchem nach Zerlegen mit Chlorwasserstoff in Dioxan und Hydrolyse des entstandenen L- $\alpha$ -Aminocaprolactam-hydrochlorids L-Lysin-dihydrochlorid gewonnen wird. Aus der Mutterlauge, welche das nicht kristallisierende D,L-Aminocaprolactam-L-Pyrrolidon-carbonsäure-Salz enthält, kann nach Racemisierung D,L- $\alpha$ -Aminocaprolactam durch Destillation zurückgewonnen werden. Die Ausbeute an D,L-Lysin-hydrochlorid bezogen auf Caprolactam beträgt 50% d.Th., diejenige an L-Lysin-hydrochlorid 35% d.Th.

W. L. RUIGH, Wright-Patterson AFB, Ohio (USA): Eine neue Synthese von B-Alkyl- und B-Aryl-Borazolen.

In Ausbeuten von 60 bis 90% bilden sich aus Alkyl- bzw. Arylbordichloriden (hergestellt nach verschiedenen bekannten, teilweise verbesserten Methoden) beim Einleiten von Ammoniak oder primären Aminen in trockenem Äther (oder Benzol) die am Bor substituierten Borazole:



In Mengen von etwa 100 g konnten u. a. hergestellt werden:



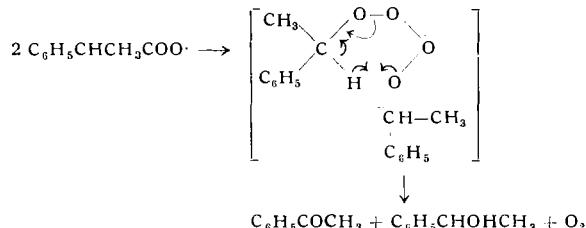
Die Eigenschaften (verschiedene Hydrolyseempfindlichkeit, IR-Spektren) der Borazole wurden beschrieben.

GLEN A. RUSSELL, Schenectady, N.Y.: Mechanismus des Kettenabbruchs bei Autoxydationen.

Bei der durch  $\alpha,\alpha'$ -Azo-diiso-butyronitril katalysierten Oxydation von Äthylbenzol wurde die Ausbeute an Hydroperoxyd als Funktion der kinetischen Kettenlänge untersucht. Beim Kettenabbruch reagieren zwei  $\alpha$ -Phenäthylperoxy-Radikale miteinander unter Bildung nichtradikalischer Produkte, die keine Hydroperoxyde sind. Bei jedem Kettenabbruch entsteht genau eine Molekül Acetophenon, und die nichtradikalischen Produkte enthalten zusammen eine Molekül Sauerstoff. Die Reaktion ist daher:



Eine Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeit deuterierter Äthylbenzole ergab, daß bei  $\alpha$ -Deutero- $\alpha$ -phenyläthylperoxy-Radikalen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDCH}_3\text{OO} \cdot$ ) der Kettenabbruch nur halb so leicht eintritt wie bei  $\alpha$ -Phenäthylperoxy-Radikalen, d. h. im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Kettenabbruchsreaktion wird die  $\alpha$ -Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung des Peroxy-Radikals gelöst. Ein Kettenabbruch über Alkoxy-Radikale als Zwischenprodukte kann auf Grund der Stöchiometrie und des Deuterium-Isotopen-Effektes ausgeschlossen werden. Die Reaktion wird daher formuliert als:



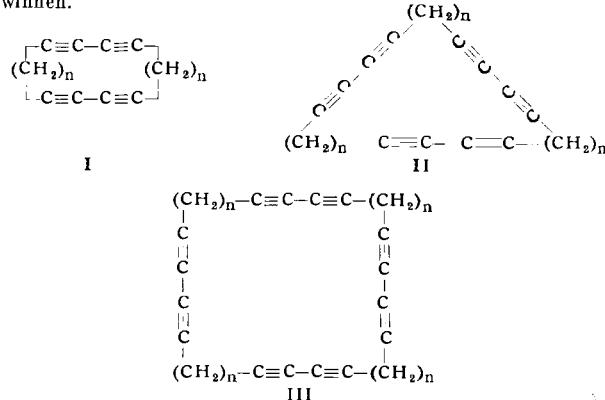
F. SONDEHEIMER, Y. AMIEL und R. WOLOVSKY, Rehovot (Israel): Cyclische Polyacetylene.

Man erhält aus endständigen Diacetylenen vom Typ  $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CH}$  durch Behandeln mit Sauerstoff in wäßrig-äthanolischer Lösung bei Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid und Ammoniumchlorid cyclische Dimere des Typ I, wenn  $n = 3, 4$  oder 5. Im Cyclotetradeca-1,3,8,10-tetrain (I,  $n = 3$ ) ist der Abstand zwischen den beiden parallelen, stabförmigen  $\alpha$ -Diacetylen-Gruppen sehr klein, wodurch ungewöhnliche physikalische Eigenschaften hervorgerufen werden.

Behandelt man endständige Diacetylene mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin<sup>54)</sup>, so entstehen nicht nur cyclische Dimere vom Typ I, sondern auch cyclische Trimere (II), cyclische Tetramere (III)

<sup>54)</sup> Vgl. G. Eglington u. A. R. Galbraith, Chem. and Ind. 1956, 737.

und noch höherpolymere cyclische Polyacetylene. Sehr große Ringe mit stark ungesättigtem Charakter lassen sich so leicht gewinnen.



E. SCHNELL, Innsbruck: Die Reduktion von Siliciumhalogeniden mit Calciumcarbid.

Die Darstellung von amorphem Silicium durch Reduktion von Siliciumhalogeniden mittels Alkalimetallen ist bekannt, eine analoge Reaktion zwischen Siliciumtetrachlorid-Dampf und Calciumcarbid beginnt bei einer Temperatur zwischen 650 und 700 ° und verläuft exotherm.

Das Reaktionsprodukt besteht aus amorphem Silicium, Kohlenstoff und Calciumcarbid. Siliciumcarbid oder Calciumsilicide sind im Röntgendiagramm nicht nachweisbar. Während Siliciumtetrabromid im gleichen Temperaturbereich analog reagiert und die Reduktion des Siliciumtetraiodides schon bei niedrigerer Temperatur beginnt, reagiert Siliciumtetrafluorid erst bei bedeutend höherer Temperatur vollkommen mit Calciumcarbid.

B. STUKE, München: Dynamische Oberflächenspannung, Dampfdruck und Kondensationskoeffizient von Flüssigkeiten.

Für reine Flüssigkeiten wird ein Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck der im Ungleichgewicht befindlichen Oberfläche und der zugehörigen dynamischen Oberflächenspannung angegeben. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die für das Auftreten dynamischer Spannungswerte maßgeblichen Wechselwirkungsmechanismen auf die oberste Molekülschicht beschränken, und daß sich die dynamisch gespannte Schicht im inneren Gleichgewicht befindet. Die Erweiterung auf Mehrstoffsysteme wird angedeutet. Ferner wird eine Beziehung zwischen dem Kondensationskoeffizienten und der dynamischen Oberflächenspannung hergestellt. Die aus bekannten Kondensationskoeffizienten berechneten dynamischen Spannungswerte lassen sich auch in anderer Weise rechtfertigen (Berechnung aus 1. dem Normalwert der Eötvösschen Konstanten, 2. dem Normalwert der Stefanischen Regel, 3. zwischenmolekularen Kraftkonstanten). Insbes. hat der Wert für Wasser die von Kleinmann<sup>55)</sup> gemessene Größenordnung.

D. G. TUCK, Manchester: Isotopenaustausch zwischen flüssigem Quecksilber und Quecksilber(I)-Ionen in wässriger Lösung.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Austausch zwischen  $Hg^{2+}$ -Ionen in wässriger Lösung und flüssigem Quecksilber ist nicht die Selbstdiffusion in der metallischen Phase, sondern der Durchtritt der Quecksilber-Atome durch die Phasengrenze. Die in älteren Arbeiten aus derartigen Austauschmessungen berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten für Quecksilber sind daher zu niedrig, während Selbstdiffusionsmessungen mit der Kapillartechnik zu richtigen Werten führen.

A. RMIN WEISS und A. L. WEISS, Darmstadt: Struktur und Eigenschaften von Gallerten einiger quecksilberorganischer Verbindungen.

Die wässrigen Lösungen der Quecksilber-Derivate von Säureamiden  $Hg(NH\cdot CO\cdot R)_2$  bilden auf Zusatz bestimmter Elektrolyte, wie z. B. Alkali- oder Erdalkalinitraten, je nach der Konzentration zähflüssige Lösungen oder steife Gallerten. Solche Gallerten erscheinen von besonderem Interesse, weil in den Ausgangsverbindungen Gruppierungen  $-NH\cdot CO-$  vorliegen wie in den Peptiden.

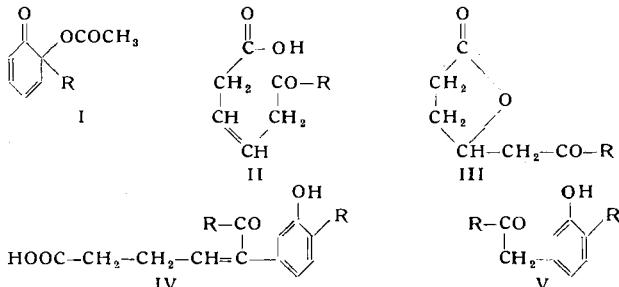
Die Bildung dieser Gallerten wurde durch chemische Analysen, pH-Messungen, Leitfähigkeitsmessungen und osmotische Messungen verfolgt. Die Struktur der Gallerten wurde aus röntgenografischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen abgeleitet.

Für die ähnlichen, wässrigen Gallerten von Quecksilber-Sulfosalicylsäure ergab die direkte elektronenmikroskopische Beobachtung, daß in diesen Gallerten fadenförmige Teilchen zum Teil

streng parallel in geordneten Bereichen liegen. Solche geordnete, quasikristalline Bereiche wechseln mit ungeordneten Bereichen, in denen die Fäden verknäult sind.

F. WESSELY und A. SIEGEL, Wien: Über die hydrolytische Spaltung des Cyclohexadienon-Systems der o-Chinolacetate.

Die durch die Bleitetraacetat-Oxydation von Phenolen zugänglichen o-Chinolacetate (I) geben mit Alkalihydroxyd-Lösungen selbst bei relativ milden Reaktionsbedingungen nach Verseifung der Acetoxy-Gruppe weitere Umsetzungen, die zu genetisch zusammenhängenden Produkten führen. Am interessantesten ist die Spaltung des Ringsystems der Chinolacetate, die zu aliphatischen ungesättigten Säuren (II), bzw. zu entsprechenden Lactonen (III) führt. Weiter entstehen durch 1,4-Anlagerung von II an I oder Chinol Säuren (IV), welche Dimere des betreffenden Chinols sind. Sowohl die monomeren als auch die dimeren Reaktionsprodukte werden weiter gespalten, wodurch z. B. aus IV ein Ketophenol V gebildet wird. In alkoholischen Alkalihydroxyd-Lösungen in der Kälte erhält man statt IV den Ester des Alkohols.

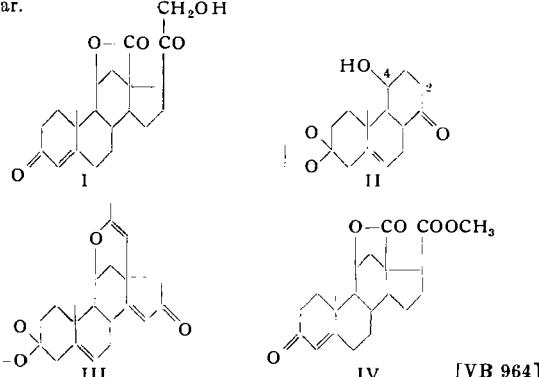


A. WETTSTEIN, P. DESAULLES, K. HEUSLER, R. NEHER, J. SCHMIDLIN, H. UEBERWASSER und P. WIELAND, Basel: Substanzen mit Wirkung auf die Elektrolyt-Ausscheidung.

Aus Schweineebennieren und aus dem Urin von Patienten mit adrenogenitalem Syndrom konnte eine neue, kristallisierte Verbindung gewonnen werden, welche an epinephrectomierten Ratten in kleinsten Dosen die Natrium-Ausscheidung spezifisch erhöht, ohne gleichzeitig die Kalium- und Wasser-Ausscheidung merklich zu beeinflussen. Überraschenderweise zeigt das bereits früher von Reichstein<sup>56)</sup> aus Aldosteron hergestellte und nunmehr auch totalsynthetisch durch Racemat-Spaltung auf geeigneter Stufe der bereits publizierten Aldosteron-Synthese<sup>57)</sup> gewonnene Lacton I denselben Wirkungstypus.

Es wurde nun versucht, auf einem neuartigen Weg zu I vorzustoßen, indem das tricyclische Keton II zum 2,2-Dimethyl-Derivat alkyliert wurde und darin die Methallyl-Doppelbindungen mit Ozon gespalten wurden. Dabei entstand durch Reaktion des  $\beta\beta$ -Acetyl-Restes mit der  $4\beta$ -Hydroxyl-Gruppe ein cyclischer Enoläther und durch Ringschluß zu III wurde in völlig stereospezifischer Reaktionsfolge der Ring D des Steroid-Gerüsts aufgebaut.

Das aus III durch eine Reihe einfacher Reaktionen gewonnene ( $18 \rightarrow 11$ )-Lakton der d,L- $\Delta^4$ -3-Oxo- $11\beta$ -hydroxy- $17\beta$ -carbomethoxyandrosten-18-säure (IV) war mit einem aus racemischem I hergestellten Vergleichspräparat identisch. Alkalische Verseifung dieses Esters und anschließender Diazoketon-Aufbau führte aber zum Epimeren von I mit  $\alpha$ -ständiger Seitenkette, da bei dieser Hydrolyse Umlagerung zur  $17\alpha$ -Säure eingetreten war; die letztere stellt beim ( $18 \rightarrow 11$ )-Lakton überraschenderweise die stabile Form dar.



<sup>56)</sup> S. A. Simpson, J. F. Tait, A. Wettstein, R. Neher, J. v. Euw, O. Schindler u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta 37, 1163 [1954].

<sup>57)</sup> J. Schmidlin, G. Ander, J.-R. Billeter u. A. Wettstein, Experientia [Basel] 11, 365 [1955].