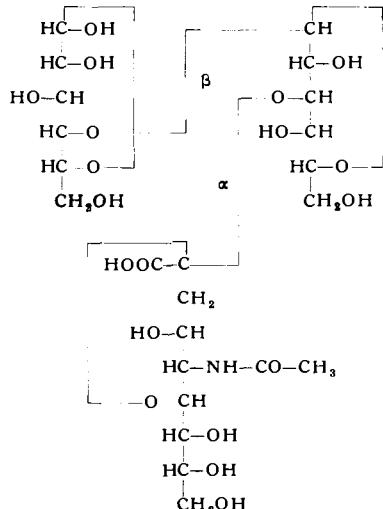


ist auf Grund optischer Vergleiche α -ketosidisch mit der Lactose verknüpft⁵⁾. Das vollständige⁶⁾ Formelbild des niedermolekularen Virus-substrats ist somit:



Es ergibt sich, daß Influenza-Virus und das *receptor destroying enzyme* der Cholera-vibronen die enzymatische Hydrolyse von α -Halbacetalen einer α -Ketosäure bewirken. Dieselbe α -Ketosidase-wirkung⁷⁾ haben wir auch beim Mumps-Virus gefunden.

Eingegangen am 18. November 1957 [Z 546]

¹⁾ R. Kuhn u. R. Brossmer, diese Ztschr. 68, 211 [1956]; Chem. Ber. 89, 2013 [1956]. — ²⁾ Konfiguration der Lactaminsäure (N-Acetyl-neuraminsäure, Schaf-Sialinsäure): R. Kuhn u. R. Brossmer, diese Ztschr. 69, 534 [1957]. — Dort frühere Literatur zur Konstitution. — ³⁾ R. Kuhn, diese Ztschr. 69, 23 [1957] und zwar S. 29. — ⁴⁾ Die krist. β -Säure mutarotiert in $\text{CH}_3\text{SO}\text{CH}_3$ aufwärts: $[\alpha]_D^{25} = -115^\circ$ (7 min) $\rightarrow -24^\circ$ (Endwert)⁵⁾. — ⁵⁾ Bei β -ketosidischer Bindung sollte die Lactaminsäure-lactose linksdrehend sein; $[\alpha]_D^{25}$ ist jedoch $+16^\circ$ (H_2O); vgl. die Argumente für die α -glykosidische Bindung der L-Fucose in den Oligosacchariden der Frauenmilch: R. Kuhn, H. H. Baer u. A. Gauhe, Chem. Ber. 88, 1135 [1955]; 89, 2514 [1956] und für die α -glykosidische Bindung der L-Rhamnose in den Solanum-Alkaloiden: R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, ebenda 88, 1492, 1690 [1955]. — ⁶⁾ Ohne die verknüpfende Hydroxyl-Gruppe der Lactose und ohne die α - oder β -Art der Bindung angeben zu können, hat bereits A. Gottschalk, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 23, 645 [1957], aus der Unspaltbarkeit durch β -Galaktosidase den Schluß gezogen, daß die N-Acetyl-neuraminsäure mit der Galaktose-Hälfte der Lactose verknüpft ist; es sei jedoch darauf hingewiesen, daß es Derivate der Lactose gibt, z. B. N-Acetyl-lactosamin, die durch β -Galaktosidase nicht gespalten werden, obwohl der Galaktose-Rest unsubstituiert ist. — ⁷⁾ R. Brossmer, Dissert. Heidelberg, 15. Sept. 1957.

Zur Messung der Adsorption von Hochpolymeren

Von Prof. Dr. F. PATAI und Dipl.-Chem. C. SCHLIEBENER

Institut für Chemische Technologie der T. H. München

Bei Untersuchungen der Adsorption von Hochpolymeren an festen Oberflächen wird die adsorbierte Menge meist als Differenz der Konzentrationen der Hochpolymeren zu Beginn und nach der jeweiligen Adsorptionszeit bestimmt¹⁾. Sie ergibt sich damit als Differenz großer Zahlen und ist erst nach genügend langen Adsorptionszeiten bzw. bei genügend großen Konzentrationsunterschieden genau erfassbar. Ferner findet bei jeder Messung ein Eingriff in das Adsorptionsgleichgewicht statt, so daß die Adsorptionsgeschwindigkeit auf diesem Wege nicht befriedigend genau bestimmt werden kann. Auch scheinen die bisher verwendeten Adsorbentien, in der Regel körnige Pulver, oft für die kettenförmigen Hochpolymeren ungenügend definiert.

Wir haben daher eine neue Methode entwickelt, die ein einfaches und zügiges Arbeiten sowie die Bestimmung von Adsorptionsgeschwindigkeiten erlaubt. Sie benutzt die Änderung des Auftriebs, die das in eine Polymerlösung eingetauchte Adsorbens durch die Adsorption der Hochpolymeren erleidet. Dazu wurde eine zweischalige Analysenwaage verwendet, deren eine Schale durch einen an einem dünnen Kupferdraht befestigten Rechen ersetzt ist, an dem das in die Lösung tauchende Adsorbens befestigt ist. Jede Änderung der adsorbierten Menge wird durch die der Auftriebsänderung proportionale Gewichtsänderung direkt gemessen. Da bei Verdunsten von Lösungsmittel aus der Lösungs-oberfläche durch die Auftriebsänderung eine Adsorption vorgetauscht wird, muß das Lösungsgefäß (Größe: 8×17×17 cm) bis auf die Kupferdraht-Durchführung sorgfältig abgedichtet werden.

Als gut definierte Adsorbentien wurden Folien aus Cellophan®, Polyvinylalkohol, Aluminium und Glas verwendet; es wurden jeweils 18 Folien der Größe 5×12 em pro Versuch benutzt.

Bild 1 zeigt Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit. Adsorbiert wurde, an Folien aus Cellophan 600 der Fa. Kalle, in Butanon gelöstes Polyvinylacetat von einem $M_w = 10000$, das keine Verzweigung über Ester-Brücken aufwies. Die Folien waren vorher in Butanon sorgfältig konditioniert worden.

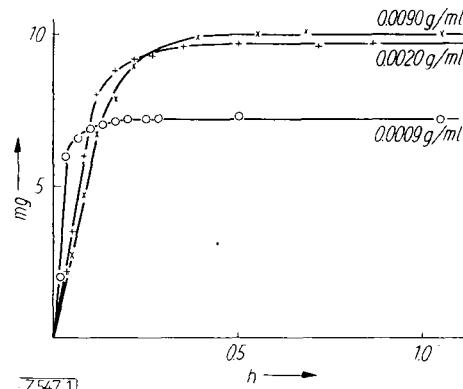


Bild 1. Adsorptionsgeschwindigkeit von Polyvinylacetat an Cellophan-Membranen bei 25 °C

Trägt man die ermittelten Mengen im Gleichgewicht gegen die Konzentration auf, so erhält man Adsorptionsisothermen, wie sie Bild 2 für zwei Polyvinylacetate vom mittleren Molekulargewicht $M_w = 10000$ und $M_w = 300000$ zeigt.

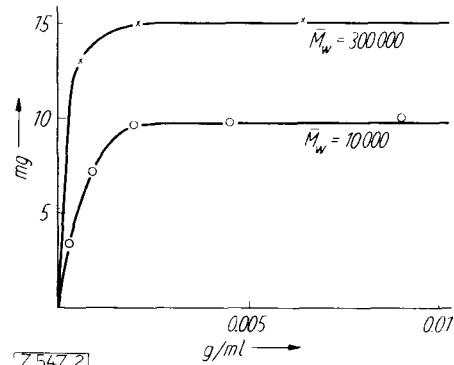


Bild 2. Adsorptionsisothermen von Polyvinylacetaten an Cellophan-Membranen bei -25 °C

Die Ergebnisse bestätigen, daß die adsorbierte Menge im Gleichgewicht mit steigender Molekülgröße steigt. Die Berechnung der Belegungsfaktoren nach Jenckel¹⁾ ergibt für

$$\begin{aligned} M_w &= 10000 & F &= 29 \text{ und für} \\ M_w &= 300000 & F &= 45. \end{aligned}$$

Das Adsorptionsgleichgewicht wird am schnellsten bei niedriger Konzentration und niedrigem Molekulargewicht erreicht²⁾. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist größenordnungsmäßig kleiner als die Adsorptionsgeschwindigkeit³⁾ und speziell für hohe Molekulargewichte bei mit messbarer Geschwindigkeit verlaufenden Vorgängen zu vernachlässigen.

Eingegangen am 19. November 1957 [Z 547]

¹⁾ Vgl. E. Jenckel u. B. Rumbach, Z. Elektrochem. 55, 612 [1951]; H. G. Fendler u. H. A. Stuart, Makromolekulare Chem. 70, 193 [1956]. — ²⁾ Prof. F. R. Eirich, Brooklyn, wies uns freundlicherweise auf ähnliche Ergebnisse mit teilweise hydrolysierten Polyvinylacetaten hin, die er auf dem International Congress of Surface Activity in London im April dieses Jahres vorgetragen hat.

Zur Einwirkung von Carbonium-Ionen auf Phosphorigsäure-triester und Bildung von Phosphonsäureestern

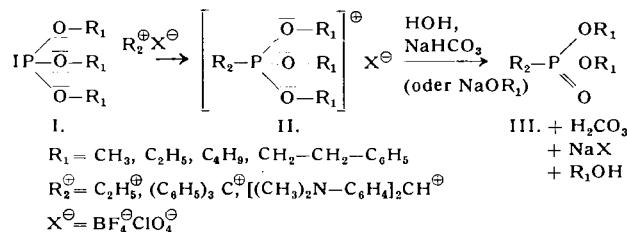
Von Prof. Dr. K. DIMROTH
und Dipl.-Chem. A. NÜRENBACH

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Beim Studium der Hydrolyse von Phosphorigsäure-estern, wo bei wir ausgehend von Tri-[β -phenyläthyl]-phosphit den β -Phenyläthylalkohol optisch bestimmten, haben wir gefunden, daß die Triester schon durch Spuren von Mineralsäuren in die Diester übergehen; diese sind im Gegensatz zu den Triestern enorm

empfindlich gegen Alkali und bilden damit Monoester¹). Diese Tatsachen lassen sich ausgezeichnet analytisch (Bestimmung von Di- und Triestern nebeneinander) wie präparativ (Gewinnung beider Esterarten) nutzen²). Letzteres ist deshalb wichtig, weil auf diese Weise nach unserem³), inzwischen grundlegend verbesserten⁴) Oxydationsverfahren alle möglichen Phosphorsäureester präparativ dargestellt werden können.

Die Frage, warum die Phosphorigsäure-triester (I) so säureempfindlich sind, d. h. ob das H+ wie bei Acetalen oder Orthoestern an ein Elektronenpaar der O-Atome oder das des P-Atoms geht, suchten wir, in Analogie zu H. Meerwein und Mitarb.⁵) über die Carbonsäureesterhydrolyse, dadurch zu klären, daß wir an Stelle von H+ Carbonium-Ionen einsetzten. Wir benutzten hierzu a) Triäthyloxonium-fluoroborat, b) Triphenylmethyl-fluoroborat oder c) das tiefblaue Di-[4-dimethyl-aminophenyl]-methyl-perchlorat⁶). Mit Trialkylestern (Trimethyl-, Triäthyl-, Tributyl- und Tri-β-phenyl-äthyl-phosphit) tritt in nichtwässrigen Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Acetonitril) bei Raumtemperatur augenblicklich Umsatz unter Selbsterwärmung ein; bei Verwendung von c) als Carbonium-Donator ist er am Verschwinden der Farbe besonders gut zu erkennen. Mit a) bildet sich gleichzeitig die äquivalente Menge Diäthyläther. Beim Einengen und Fällen mit Äther oder Tetraethylkohlenstoff, fallen die mit a) und b) erzeugten Quasi-Phosphoniumsalze II meist kristallisiert aus. Der vom Carbonium-Ion stammende Rest kann nur am Phosphor sitzen (II), denn beim Zersetzen mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat, noch besser mit Natriumalkoholat, entstehen in guter Ausbeute die Diester der Phosphorsäure (III) (und nicht Phosphorigsäure-diester).



II. $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5^{\oplus}$	Fp: - 14 °C
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$	$\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5^{\oplus}$	Fp: (ölig)
$\text{R}_1 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5^{\oplus}$	Fp: 35 °C
$\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{R}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}^{\oplus}$	Fp: 145 °C
$\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9$	$\text{R}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}^{\oplus}$	Fp: 99 °C

Die C^{\oplus} - und deshalb wahrscheinlich auch die H+-Reaktion (Katalyse) – greift also am P und nicht am O an. Ihr Ablauf entspricht im Prinzip der Arbusow-Michaelis-Umlagerung von Phosphorigsäure-triestern mit Alkylhalogeniden (150–200 °C)¹), geht hier aber unter wesentlich milderden Bedingungen vor sich. Die große Reaktionsfähigkeit der C^{\oplus} -Donatoren und die Verwendung komplexer Anionen ermöglicht daher auch die Isolierung der bisher unbekannten, aber wiederholt vermuteten⁷) und gesuchten Zwischenprodukte, der Mesomerie-stabilisierten Quasi-Phosphoniumsalze (II) der aliphatischen Reihe.

Triphenylphosphit setzt sich unter den gleichen Bedingungen nicht mit den untersuchten C^{\oplus} -Donatoren um, weil wegen der Mitbeanspruchung des am P stehenden Elektronenpaars durch die aromatischen Reste die Basizität nicht ausreicht. Auch die Diester der Phosphorigen Säure reagieren nicht; dies dürfte daran liegen, daß sie in der Phosphonsäure-diester-Form vorliegen, d. h. daß das für den elektrophilen Angriff erforderliche Elektronenpaar am Phosphor bereits durch ein H besetzt ist.

Eingegangen am 26. November 1957 [Z 550]

¹) G. M. Kosolapoff: Organophosphorus Compounds, J. Wiley, New York 1950. – ²) A. Nürenbach, Diplomarbeit Marburg 1957; siehe auch D. N. Bernhart u. K. H. Rattenburg, Analytic. Chem. 28, 1765 [1956]. – ³) K. Dimroth u. R. Ploch, Chem. Ber. 90, 801 [1957]. – ⁴) K. Dimroth u. B. Lerch, unveröff. – ⁵) H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schröder u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 2060 [1956]. – ⁶) W. Madelung u. Fr. Völker, J. prakt. Chem. [2] 115, 24 [1927]. – ⁷) W. Gerrard u. W. J. Green, J. chem. Soc. [London] 1951, 2551.

Versammlungsberichte

Chemistry of the Coordination Compounds

15. bis 22. September 1957 in Rom

In den letzten Jahrzehnten hat die Chemie der Koordinationsverbindungen zunehmend an Bedeutung gewonnen. So ist es zu verstehen, daß in zweijährigem Abstand ein Symposium über die Chemie der Koordinationsverbindungen stattfindet, auf dem die wichtigsten neueren Ergebnisse referiert werden. Das Symposium wurde 1957 vom 15. bis 22. Sept. in Rom unter dem Patronat des „Consiglio Nazionale delle Ricerche dell' IUPAC“ und der „Società Chimica Italiana“ abgehalten. Etwa 160 Forscher aus 14 Ländern nahmen an der Tagung teil.

In einem knappen Bericht ist es nicht möglich, auch nur den Inhalt der Plenarvorträge darzustellen. Der Referent hat sich daher darauf beschränkt, die ihm wesentlich erscheinenden neuen Entwicklungen, über die vorgetragen wurde, zu skizzieren.

Bei der Diskussion der Bindung in Metallkomplexen¹) hat man bis vor einigen Jahren – im wesentlichen veranlaßt durch die Arbeiten von Pauling über die theoretische Deutung des magnetischen Verhaltens von Komplexverbindungen – vorwiegend den kovalenten Grenzfall betrachtet. So konnte man z. B. Zusammenhänge zwischen stereochemischen Fragen und entsprechenden orbitals bzw. Linearkombinationen derartiger orbitals (Hybridisierung) finden. Dem elektrovalenten Grenzfall hingegen, der von Kossel und Magnus unter Verwendung des Modells starrer Ionen behandelt wurde, kam bei der Diskussion komplexchemischer Probleme im allgemeinen nur untergeordnete Bedeutung zu. Ein gewisser Umschwung setzte hier in neuester Zeit ein, als es gelang, die Absorptionsspektren²) von Komplexionen sowie ihre magnetischen Eigenschaften auf der Grundlage eines erweiterten elektrostatischen Modells zu verstehen, bei dem man das Termsystem des Zentralions im elektrischen Feld der Liganden betrachtet. Auch das Auftreten anomaler Koordinationstypen sowie die unterschiedliche Stabilität der Komplexionen kann so gedeutet werden. Dieser

„Kristall-Feld-“ bzw. „Liganden-Feld-“ Theorie³) kommt heute bei der Diskussion der Frage der Bindung in Metallkomplexen eine entscheidende Bedeutung zu. Zu den Verbindungen, die noch sinnvoll mit dieser Theorie behandelt werden können, gehören die meisten Komplexionen der Übergangsmetalle. Z. B. kann man die Absorptions- und magnetischen Eigenschaften selbst starker Komplexe wie der Kobalt(III)-ammine so verstehen. In anderen Fällen ist man zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse auf eine Behandlung nach der Methode der molecular orbitals angewiesen, kann hier jedoch keinerlei quantitative Rechnungen durchführen, wie dies mit erträglichen Aufwand im Falle einer Beschreibung nach der Kristall-Feld-Theorie möglich ist. Im Rahmen einer Betrachtung nach der molecular-orbital-Methode kann man auch π-Bindungsanteile diskutieren. Carbonyl- bzw. Cyclopentadienyl-Komplexe sind nach dieser Theorie zu behandeln, wie dies z. B. durch E. Ruch geschehen ist. Sutton diskutierte die verschiedenen Modelle und ihre Beziehungen zueinander sowie weiterhin die Bedeutung des Jahn-Teller-Theorems für die Komplexverbindungen.

Nach Jahn und Teller kann – außer bei linearen Molekülen – ein entarterter Grundterm aus ganz allgemeinen energetischen Gründen nicht existieren. Somit wird sich bei einem Komplexion die Symmetrie der Anordnung der Liganden notwendig so lange erniedrigen, bis die Entartung des Grundterms aufgehoben ist. Nach diesem Theorem sind streng oktaedrische Komplexe nur bei der Konfiguration d³, d⁵ und d⁸ z. B. [Cr(H₂O)₆]³⁺, [FeF₆]³⁻ und [Ni(H₂O)₆]²⁺ möglich.

Während von Mathieu die Infrarot- und Ramanspektren komplexer Ionen diskutiert und die aus diesen Spektren möglichen Schlüsse bezüglich der Art der Bindung zwischen Zentralion und Liganden dargelegt wurden, referierte Hartmann über die Spektren von Komplexen im sichtbaren und UV-Spektralgebiet, die durch Elektronenübergänge zustande kommen.

¹) Vgl. dazu H. Hartmann u. H. L. Schläfer, „Zur Frage der Bindungsverhältnisse bei Komplexverbindungen“, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

²) Vgl. H. Hartmann u. H. L. Schläfer, diese Ztschr. 66, 768 [1954].