

Die Frage der räumlichen Zuordnung glauben wir durch eine unabhängige Synthese geklärt zu haben. Sterisch gehinderte Ketone wie VIII lagern Acetylen bevorzugt oder ausschließlich von der  $\alpha$ -Seite aus zu IX an. Durch Carboxylierung zu X und anschließende katalytische Hydrierung müßte ein  $\gamma$ -Lacton entstehen, das mit V identisch ist. Wir erhielten bei der Synthese ebenso wie die früheren Bearbeiter<sup>5, 6</sup> nur einen Acetylenalkohol und entspr. eine Acetylenkarbonsäure (Fp 174 °C (Zers.))<sup>6</sup>), die wir wie IX und X formulieren<sup>7</sup>). Bei der Hydrierung von X mit Pd-Kohle in Methanol entstand ein gesättigtes Neutralprodukt vom Fp 80 °C<sup>8</sup>), das im Mischschmelzpunkt mit dem  $\gamma$ -Lacton aus Geranylessigsäure vom Fp 80 °C keine Erniedrigung ergab. Die Stereoformel V erscheint damit für das Nebenprodukt gesichert, so daß dem Hauptprodukt der Cyclisierung, dem  $\gamma$ -Lacton vom Fp 49–50 °C, die Formulierung IV zugeteilt werden muß; sinngemäß ist bei den Diolen zu verfahren.

Das Ergebnis war nicht vorherzusehen, da die Anlagerung einer Carboxyl-Gruppe an eine Doppelbindung normalerweise im Sinne einer trans-Addition verläuft, während die Struktur (IV) formal einer cis-Addition entspricht. Am Stuart-Kalottenmodell erkennt

man aber, daß bei dem  $\gamma$ -Lacton V die freie Rotation der Methyl-Gruppen stark beeinträchtigt sein muß, was bei IV nicht der Fall ist. Wir vermuten, daß die Cyclisierung der Geranylessigsäure bei höheren Temperaturen über das Carboniumion IVa als Zwischenprodukt verläuft, bei dem der Ringschluß zum Lacton von der sterisch weniger behinderten  $\alpha$ -Seite begünstigt sein wird.

Der Firma Hoffmann-La Roche danken wir für die Überlassung von 2,6,6-Trimethyl-cyclohexenon.

Eingegangen am 2. Juni 1958 [Z 623]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. (Diplomarbeit, Univ. Kiel 1958.) – <sup>1</sup>) diese Ztschr. 70, 24 [1958]. – <sup>2</sup>) G. Teege, Dissert., Kiel 1957. – <sup>3</sup>) G. Stork u. A. W. Burgstahler, J. Amer. chem. Soc. 77, 5068 [1955]. – <sup>4</sup>) A. Mondon u. G. Teege, Chem. Ber. 91, 1020 [1958]. – <sup>5</sup>) N. A. Milas, N. S. MacDonald u. D. M. Black, J. Amer. chem. Soc. 70, 1829 [1948]; H. Sobotka u. J. D. Chanley, ebenda 71, 4136 [1949]. – <sup>6</sup>) M. S. Newman, I. Wallacher u. H. F. Ginsberg, J. org. Chemistry 17, 962 [1952]. – <sup>7</sup>) Vgl. die umgekehrte Formulierung bei M. S. Newman und Mitarb., I.c. – <sup>8</sup>) Eine offenbar identische Verbindung (Fp 81 °C) haben M. S. Newman und Mitarb. I.c. bei der Reduktion von X mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten.

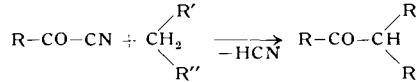
## Versammlungsberichte

### Nordwestdeutsche Chemiedozenten

28. bis 30. April 1958 in Marburg/L.

A. DORNOW, Hannover: Über die Verwendung von  $\alpha$ -Ketonitrilen zu C-Acylierungen.

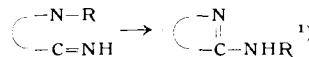
In neuen Arbeiten über die Umsetzung von  $\alpha$ -Ketonitrilen hat Vortr. die Reaktion von Benzoylcyanid mit Acrylnitril untersucht und dabei ähnlich wie bei Azomethinen eine Anlagerung, zusätzlich aber auch eine Acylierung festgestellt. Aus dieser Beobachtung entwickelte sich eine Methode zur Acylierung von Verbindungen mit aktiver Methylen-Gruppe unter Verwendung von  $\alpha$ -Ketonitrilen. Diese weisen dabei gegenüber Säurehalogeniden oder



Estern bisweilen Vorteile auf, wie an einigen Beispielen gezeigt wurde.

J. GOERDELER und W. ROTH, Bonn: Alkylierungs- und Umlagerungsstudien bei einigen  $\alpha$ -Aminoheterocyclen.

Alkylierungen von  $\alpha$ -Amino-heterocyclen mit prim. Alkylhalogenen treten im allgem. im Kern, mit Benzhydrylchlorid und Tritylchlorid an der Amino-Gruppe ein. Daß es sich im letzteren Fall nicht (oder nicht nur) um sterische Einflüsse handelt, wurde durch Versuche mit dem räumlich anspruchlosen  $\alpha$ -Chlor-methyläther dargelegt, der ebenfalls bei Thiodiazolen an der Amino-Gruppe reagiert. Mit dieser Verbindung tritt unter vergleichbaren Bedingungen keine Alkylierung von  $\alpha$ -Dimethylamino-Heterocyclen ein (im Gegensatz zum Methyljodid). Eine sek. Umlagerung der Trityl-Verbindungen (Kern  $\rightarrow$  Seite) ist nicht anzunehmen, denn 2-Amino-4-tert.-butyl-thiazol, dessen Kernstickstoff für den Trityl-Rest völlig abgeschirmt ist, setzt sich mit Tritylchlorid glatt um. (Alkylierung mit Methyljodid stark verzögert am Kernstickstoff.) Beobachtungen an quart. Thiodiazolyl-(5)-ammoniumsalzen schließen eine Sekundärwanderung von Methyl (Seite  $\rightarrow$  Kern) aus. Eine neue Isomerisierung des Typs



wurde am methylierten 2-Amino-5-nitropyridin festgestellt. Umlagerungen gibt es nur, wenn die seitenständige Imino-Gruppe ein Wasserstoff-Atom trägt. Am 2-Amino-(<sup>15</sup>N)-pyrimidin wurde bewiesen, daß sie nach einem Umlappmechanismus ablaufen.

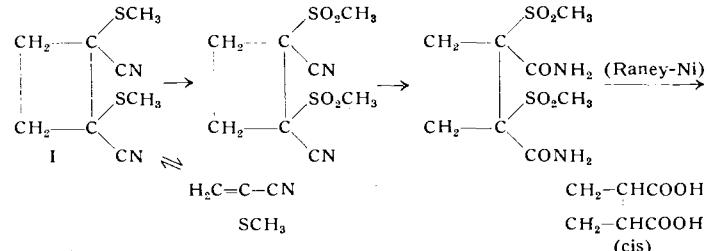
K. D. GUNDERMANN, Münster: Thioäther-Derivate von Cyclobutan-dicarbonsäuren.

Das vermutete Vorliegen eines Cyclobutan-Rings<sup>2</sup>) in den kristallinen Dimeren von  $\alpha$ -Alkylmercapto-acrylnitrilen wurde be-

<sup>1</sup>) J. Goerdeler u. K. Wember, Chem. Ber. 87, 68 [1954]; D. J. Brown, E. Hoerger u. S. F. Mason, J. chem. Soc. [London] 1955, 4035; H. C. Carrington, F. H. Curd u. D. N. Richardson, ebenda 1955, 1858.

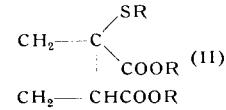
<sup>2</sup>) K. D. Gundermann, Chem. Ber. 88, 1432 [1955]; K. D. Gundermann u. R. Thomas, ebenda 89, 1263 [1956].

wiesen durch Überführung von dimerem  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylnitril in Cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2):



Bei 40 °C beginnt sich in alkoholischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen I und  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylnitril langsam einzustellen. Die Gleichgewichtslage wurde an verschiedenen dimeren Thioäthern des Typs I untersucht. Besonders instabil erwies sich das Bis-tert.-butylmercapto-Derivat, das bei 60 °C in ca. 1/2-molarer Lösung bereits nach 10 h zu über 90 % in  $\alpha$ -tert. Butylmercapto-acrylnitril zerfallen ist. Unter gleichen Bedingungen ist I erst zu etwa 18 % in  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylnitril übergegangen. Zur Hydrolyse und Entschwefelung von I mußte das Cyclobutan-Ringsystem durch Überführung der Thioäther-Gruppen in Sulfonyl-Gruppen zunächst stabilisiert werden.

Während die Substitution der beiden Brom-Atome in 1,3-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,3)-ester durch Alkylmercapto-Gruppen gelang, führte die Umsetzung des entspr. Derivates der Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure lediglich zu II neben Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureester(1,2).



F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Berlin-Charlottenburg: Über die Umsetzungsprodukte von Diazoketonen mit Sulfenylchloriden und ihre Verwendung zur Synthese von Oxazol-thionen(2) und Imidazolen mit schwefel-haltiger Seitenkette (vorgetr. von H. Bestmann).

Bei der Umsetzung von Diazoketonen mit Sulfenylchloriden entstehen  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -alkyl (bzw. aryl)mercapto-ketone, die einerseits als Halbmercaptalchloride der  $\alpha$ -Ketoaldehyde und andererseits als  $\alpha$ -Halogenketone aufzufassen sind. Ihre Eigenschaft als  $\alpha$ -Ketoaldehyd-Derivate eröffnete neue präparative Methoden zur Darstellung von homologen Verbindungen aus Carbonsäuren.

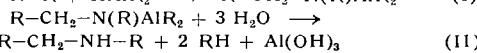
Ihre Reaktion als  $\alpha$ -Chlorketone wurde erstmalig bei der Umsetzung mit KSCN studiert. Dabei entstanden nicht die erwarteten Thiazolon-Derivate, sondern überraschenderweise 5-Alkyl (bzw. aryl)-4-äthylmercapto-oxazolthione(2) (ausgeführt von F. Steden). Diese Verbindungen gehen bei Hydrolyse in verd. HCl in die 5-Alkyl (bzw. aryl)-2-thio-oxazolidindione(2,4) über. Beim Be-

handeln mit halbkonzentrierter HCl erhält man 5-Alkyl (bzw. aryl)-oxazolidindione (2,4).

Die Umsetzung der  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenylmercapto-ketone mit Ammoniumsalzen von Carbonsäuren in den betreffenden Säuren führt zu 2,4(5)-Dialkyl-5(4)-phenylmercapto-imidazolen (ausgeführt von E. Singer), die auch aus den 2,4(5)-Dialkyl-5(4)-bromimidazolen mit Na-Thiophenolat erhältlich sind. Diese Verbindungen sind außerordentlich stabil. So läßt sich z. B. ihr Imidazol-Ring bei freier 2-Stellung nicht durch Benzoylchlorid aufspalten.

W. P. NEUMANN, Mülheim/Ruhr: Partielle Hydrierung von Stickstoff-Heterocyclen mit Hilfe von Dialkylaluminiumhydriden.

Die C=N-Bindung in Stickstoff-Heterocyclen läßt sich ähnlich wie die in offenkettigen Azomethinen mittels Dialkylaluminium-hydriden  $\text{HAIR}_2$  (R = z. B. Isobutyl oder Äthyl) reduzieren:



Die an sich schon bekannte exotherme Anlagerung (I)<sup>3</sup>) verläuft in allen bisher untersuchten Fällen quantitativ. Durch Bildung von Molekülverbindungen<sup>3, 4)</sup> der Anlagerungsprodukte mit nicht umgesetztem Azomethin tritt vorübergehend eine starke Färbung auf, die bei vollständiger Umsetzung verschwindet, so daß der Endpunkt scharf festzustellen ist. Es ist nicht notwendig, die entstandenen substituierten Dialkylaluminium-amide zu isolieren. Man gibt die Reaktionspartner, meist in benzinischer oder ätherischer Lösung, zusammen und hydrolysiert gleich anschließend (Gleichung II). Eine an die Handhabung empfindlicher metall-organischer Verbindungen angelehnte Arbeitsweise gestattet es, die meist sehr oxydablen Hydro-Produkte unter Ausschluß von Luft einfach und rasch zu isolieren.

Dialkylaluminium-hydride erwiesen sich — abgesehen von der besseren Löslichkeit und der höheren Temperaturbeständigkeit — als stärkere Reduktionsmittel beim Vergleich mit  $\text{LiAlH}_4$ . Mit ihnen können auch Reaktionen rasch und glatt ausgeführt werden, die mit letzterem sehr träge oder gar nicht verlaufen.

Das Interesse galt besonders den Chinolin- und Isochinolin-Verbindungen. Führt man Reaktion (I) bei Raumtemperatur oder darunter aus, so entstehen hier die empfindlichen 1,2-Dihydro-Derivate. Dargestellt und charakterisiert wurden so u. a., zum Teil erstmalig: 1,2-Dihydro-chinolin, -chinaldin, -lepidin, 1,2-Dihydro-isochinolin disproportioniert schon bei  $-20^\circ\text{C}$  in Isochinolin und sein Tetrahydrid. Diese Tatsache wurde, während die eigenen Versuche liefen, auch von anderen Autoren berichtet<sup>5)</sup>.

Durch Einwirkung von 2 Molen  $\text{HAIR}_2$  bei  $80^\circ\text{C}$ , in einigen Fällen schon bei tieferen Temperaturen, entstehen glatt die entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydro-Verbindungen. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf  $160^\circ\text{C}$ , so ist beim Chinolin und Isochinolin eine hydrogenolytische Öffnung des stickstoff-haltigen Ringes möglich, wobei in guter Ausbeute o-Propylanilin bzw. o-Äthyl-benzylamin entsteht. — Die UV- und IR-Spektren der erhaltenen partiell hydrierten Stoffe wurden untersucht.

Die Arbeiten werden fortgesetzt; die ausführliche Publikation der experimentellen Einzelheiten folgt in Kürze.

K.-H. BIRR, Braunschweig: Organo-Bor-Acetylene.

Es wurde die Darstellung von Bis-(dialkylbor)-acetylenen beschrieben. Organoboracetylene sind sehr oxydationsempfindlich und entflammen an der Luft sofort. Durch Wasser werden die Organobor-Verbindungen des Acetylenes in Dialkylborsäuren und Acetylen gespalten. Beim längeren Aufbewahren treten Abspaltung von Trialkylbor und Polymerisation ein; pyrolytisch werden Bis-(dialkylbor)-acetylene zu Trialkylbor und dünnflüssigen Ölen wechselnder Zusammensetzung zersetzt. Für letztere wird eine Ringstruktur diskutiert. Addition organischer Stickstoffbasen gab keine Stabilisierung. Auch die Addukte waren Öle und konnten nicht unzersetzt destilliert werden. Qualitativ konnte die Addition IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Addukte lassen sich noch leichter hydrolysierten als die reinen Boracetylene. Die dargestellten gemischten Borine neigen zur Bildung gleichartig substituierter Borine.

F. R. HEIN, Jena: Über neuere Entwicklungen in der Chemie des Chroms.

Da nach neuerer Ansicht Chromorgano-Verbindungen Aromatenkomplexe darstellen, erhob sich die Frage nach der Entstehung beim Einwirken von Grignard-Reagenz auf Chromchlorid. Versuche mit Lithiumphenyl führten zu einem Komplex

<sup>3)</sup> Kurzübersicht bei W. P. Neumann, diese Ztschr. 69, 730 [1957].

<sup>4)</sup> E. Bonitz, Chem. Ber. 88, 742 [1955].

<sup>5)</sup> W. Hückel u. G. Graner, Chem. Ber. 90, 2017 [1957].

des echten Triphenylchroms,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr} \cdot 3 \text{LiC}_6\text{H}_5 \cdot 2,5 \text{ Ac}$ , womit die primäre Bildung regelrechter Chromorgano-Verbindungen sehr wahrscheinlich geworden war (Fr. Hein und R. Weiss). Versuche von H. H. Zeiss und W. Herwig bestätigten diese Auffassung; sie erhielten durch Grignardierung in Tetrahydrofuran  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr} \cdot 3 \text{ THF}$ , das leicht in die Aromatenkomplexe übergeht. — Überraschend ist die Reaktion des  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$  mit  $\text{H}_2$ , wobei ohne Erwärmen rasch  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrLiH} \cdot 2\text{LiC}_6\text{H}_5$  gebildet wird. — Einwirkung von  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  auf  $\text{CrCl}_3$  führte zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{THF}$  (E. Kuras). — Die am  $[\text{Cr}(\text{Dipy})_3]_2$  erstmalig mit G. Bähr beobachtete und zur Entdeckung der Chrom(I)-Komplexe leitende Valenzdisproportionierung von Chrom(II)-Verbindungen (Fr. Hein und S. Herzog) regte zu weiteren Studien (mit G. Herzog) an. Dabei ergab sich eine merkwürdige Abhängigkeit vom Medium und Anion. — Aus Chrom(II)-acetat erhielten S. Herzog und Cl. Renner mit Dipyridyl das  $\text{Cr}^0(\text{Dipy})_3$ , ein Gegenstück zum  $\text{Cr}^0(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6$ , welches Malatesta aus Chrom(II)-acetat mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$  erhielt.

Chrom(II)-halogenide reagieren mit aromatischen Isonitrilen ohne Disproportionierung. Es entstehen Komplexe  $\text{X}_2\text{Cr}(\text{CNAr})_4$ , die z. T. sehr luftbeständig sind und beim Erhitzen in  $\text{X}_2\text{Cr}(\text{CNAr})_2$  übergehen. Anlagerung von Halogenen liefert u. a. auch Chrom(IV)-Komplexe wie  $\text{Br}_4\text{Cr}(\text{CNAr})_4$  mit koordinativ 8-zähligem Chrom (Fr. Hein u. W. Kleinwächter). Chrom(II)-halogenid-Komplexe mit anderem Liganden wie Phosphinen und Phosphinoxyden (K. Ibleib u. H. Fröhlich) sowie weiteren Aminen (B. Beck) zeigten keine Disproportionierungerscheinungen.

H. FÖPPL, Münster: Strukturuntersuchungen an Alkalicarbenen und -disulfiden.

Die Auswertung von Pulveraufnahmen der Alkalihydrogen-carbide („Acetylide“<sup>6</sup>) ergab die unten zusammengestellten Daten. Der C-C-Abstand wurde mit  $1,20 \text{ \AA}$  als bekannt angesetzt, 2 Parameter aus den Intensitäten der Pulverlinien bestimmt. Die Struktur ist dem  $\text{CaC}_2$ -Typ eng verwandt. Jedoch ist die Bindung in der einen Richtung des  $\text{C}_2\text{H}^-$ -Ions vorwiegend durch heteropolare, in der anderen durch van der Waalsche Kräfte bestimmt.

Die Hydrogencarbide wurden thermisch im Vakuum zu den Carbiden abgebaut, wobei  $\text{Na}_2\text{C}_2$  und  $\text{K}_2\text{C}_2$  als rein weiße Verbindungen erhalten werden konnten<sup>7)</sup>. Für die  $\text{Na}^+$  wurde die 16zählige Punktlage e) mit  $\text{X}_{\text{Na}} = 0,20$ , für die Kohlenstoffatome f) mit  $\text{X}_c = 0,063$  ermittelt (C-C-Abstand  $1,20 \text{ \AA}$ ). Pulveraufnahmen von  $\text{K}_2\text{C}_2$  ergaben die gleiche Struktur.  $\text{K}_2\text{O}_2$  kristallisiert in einem verwandten Typ, jedoch ist die  $\text{O}_2^-$ -Gruppe mehr hantelförmig; die  $\text{C}_2^-$ -Gruppe hat dagegen die Gestalt eines gedrungenen Rotationsellipsoides.

	$a$ [ $\text{\AA}$ ]	$c$ [ $\text{\AA}$ ]	Z	Dichte		Raumgruppe	Parameter		
				rönt.	pykn.		$Z_M$	$Z_{C1}$	$Z_{C2}$
$\text{NaHC}_2$	3,84	8,18	2	1,32	1,33	$D_{4h}^7$	0,345	0,650	0,795
$\text{KHC}_2$	4,31	8,46	2	1,35	1,37	$D_{4h}^7$	0,33	3,67	0,81
$\text{RbHC}_2$	4,55	8,53	2	2,08	2,08	$(0,32)$	$0,67$	$0,81$	
$\text{Na}_2\text{C}_2$	6,756	12,688	8	1,60	1,58	$D_{4h}^{20}$	$x_{\text{Na}} = 0,20$		
$\text{K}_2\text{C}_2$	7,58	14,69	8	1,62	—	$x_{\text{K}} = 0,215$			
$\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$	4,485	10,21	2	2,06	2,05	$C_{3h}^1$	$x_{\text{S}} = 0,390$		
$\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$	7,61	5,39	3	2,03	2,01	$D_{3h}^3$	$(\text{S-S-Abstd. } 2,25 \text{ \AA})$		

Von den Alkalidisulfiden konnten von  $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$  Einkristalle erhalten werden. Es hat  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Struktur, während  $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$   $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Struktur zeigt.

H. HAHN und P. NESS, Kiel: Über Subsulfide, -selenide und -telluride des Titans und Zirkons (vorgetr. von H. Hahn)<sup>8)</sup>.

R. HOPPE, Münster/Westf.: Neuere Untersuchungen an Fluoro- und Oxokomplexen.

Zur Darstellung der bislang unbekannten Alkalimetall-pentafluoromanganate(IV) wurden die Verbindungen  $\text{MeMnF}_5$  (Me = Na, K, Rb, Cs) bei  $350^\circ$ – $500^\circ\text{C}$  mit elementarem Fluor umgesetzt.  $\text{KMnF}_5$ ,  $\text{RbMnF}_5$  und  $\text{CsMnF}_5$  wurden als leuchtend ziegelrote Pulver erhalten;  $\text{NaMnF}_5$  wurde noch nicht rein erhalten.  $\text{RbMnF}_5$  und  $\text{CsMnF}_5$  folgen das Curie-Weissche Gesetz mit  $\mu = 3,0$  bzw.  $3,8 \mu_B$  (theoretischer Wert  $\mu = 3,87 \mu_B$  für das  $\text{Mn}^{4+}$ -Ion, nur Spinnmoment). Aus Pulveraufnahmen folgt, daß  $\text{KMnF}_5$  und  $\text{RbMnF}_5$  wahrscheinlich isotyp sind.

Debyeogramme zeigen, daß  $\text{NH}_4\text{MnF}_5$ ,  $\text{KMnF}_5$  und  $\text{RbMnF}_5$  im Perowskit-Typ kristallisieren ( $a = 4,24_0 \text{ \AA}$  bzw.  $4,19_3 \text{ \AA}$  bzw.  $4,21_1 \text{ \AA}$ ).

<sup>6)</sup> M. v. Stackelberg, Z. physik. Chem. 9 B, 471 [1930].

<sup>7)</sup> H. Arzt, Dissert., Bonn 1930.

<sup>8)</sup> Vgl. H. Hahn u. P. Neß, Naturwissenschaften 44, 534, 581 [1957].

$\text{BaZnO}_2$ , auf verschiedenen Wegen erhalten, ergibt Pulveraufnahmen, die sich hexagonal mit  $a = 5,886 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,734 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,14$  indizieren lassen. Drehkristall- und Schwenkaufnahmen von Einkristallen um verschiedene Achsen bestätigen die Indizierung und ergeben, daß (001) nur auftritt, wenn  $l = 3n$ . Es sind drei Formeleinheiten in der Zelle vorhanden. Die Diskussion der Röntgendiffraktionsdaten zeigt, daß Raumgruppe  $\text{C}_3-\text{P}3_1$  vorliegt; besetzt ist jeweils die Punktlage 3(a). Die  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen entsprechen in ihrer Lage einem etwas verzerrten Quarzgitter. Jedem  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion sind 4  $\text{O}^{2-}$ -Ionen benachbart. (Abstand 1,97  $\text{\AA}$ ), jedem  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion 6  $\text{O}^{2-}$ -Ionen (mittl. Abstand 2,76  $\text{\AA}$ ).

**G. FRITZ**, Münster: Über Silicium-methylen-Verbindungen (bearbeitet mit B. Raabe und J. Grobe).

Zerfall des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  um 700  $^{\circ}\text{C}$  gibt in geringen Mengen flüssige, kristalline und feste Silicium-Verbindungen, von denen  $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$  kristallin isoliert wurde. Eine neue Untersuchungsapparatur besteht aus einer in sich geschlossenen Anordnung von Umlaufpumpe, Vorratsgefäß mit  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , Reaktionsgefäß, Fallen zur Abscheidung der schwerflüchtigen Reaktionsprodukte und Ventilen zum Druckausgleich. Das im Vorratsgefäß verdampfende  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  wird mit der Umlaufpumpe so durch das 700  $^{\circ}\text{C}$  heiße Reaktionsgefäß gepumpt, daß seine Verweilzeit etwa 1 min beträgt. Die Reaktionsprodukte bestehen zu 57 % Vol. aus öligen, festen schmelzbaren und kristallinen Silicium-Verbindungen. Ähnliche Ergebnisse wurden beim Zerfall des  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  erzielt. Es wurden Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}$  und  $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{20}$  gefunden, denen die Formeln  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  zukommen. Es entsteht auch die von uns schon früher beobachtete kristalline Verbindung  $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ , für die wir eine ringförmige Struktur mit einer Methylen-Brücke angenommen hatten. Kristallographische Untersuchungen in Zusammenarbeit mit M. Renninger<sup>10</sup>) ergaben, daß der Elementarzelle die Daten  $a = 90$ ,  $b = 17,2$ ,  $c = 9,75$ ,  $\gamma = 90^{\circ}$ , Zellvolumen  $1500 \text{ \AA}^3$  zukommen. Das Gitter ist innerhalb der Meßgenauigkeit orthogonal ( $a \perp b$ ), die Symmetrie monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2/b$ . Die Zelle enthält zwei Moleküle, die in zweizähligen Achsen liegen und demnach auch selbst solche besitzen müssen. Die aus der kristallographischen Untersuchung folgende Forderung für die Molekelpartie erfüllt unser Modell und es ist keine andere Anordnung der Atome in der Molekelpartie denkbar, die diesen Bedingungen genügt. Bei der Zersetzung des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  wurden nach Destillation und chromatographischer Trennung Produkte isoliert, denen folgende Summenformeln zukommen: 1.  $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{32}$ , 2.  $\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$ , 3.  $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ , 4.  $\text{Si}_8\text{C}_{21}\text{H}_{52}$ , 5.  $\text{Si}_9\text{C}_{24}\text{H}_{66}$ , 6.  $\text{Si}_9\text{C}_{28}\text{H}_{71}$ . Nach den  $\text{H}_2$ -Bestimmungen mit Alkalien entwickeln die Substanzen nicht mehr als ein Mol  $\text{H}_2$  und nach den IR-Aufnahmen ist dies auf die SiH-Bindung zurückzuführen. Nach den analytischen Daten und den Eigenschaften bauen sich die Verbindungen aus Si-C-Si-Bindungen auf. Es kann sich aber bei den Substanzen Nr. 1 bis 4 weder um eine lineare, noch um eine einfache ringförmige Anordnung handeln, sondern es ist sehr wahrscheinlich, daß kondensierte Sechsringe aus abwechselnd je drei Si- und drei C-Atomen vorliegen. Im Fall Nr. 1 würden dann zwei kondensierte Sechsringe, Nr. 2 drei Sechsringe, Nr. 3 drei Sechsringe, Nr. 4 vier Sechsringe vorliegen, die jeweils SiH-Bindungen enthalten. Die Zusammensetzung von Nr. 5 und Nr. 6 weist auf eine lineare Anordnung mit einer SiH-Bindung hin. Nr. 1 bis 5 sind blaßgelb bis rötlich braun. Das Absorptionspektrum zeigt im sichtbaren Gebiet einen langsamem, regelmäßigen und im UV zwischen 300 und 200  $\mu\text{m}$  einen steilen Anstieg. Aus der Absorptionskurve ist zu sehen, daß die Farbe substanzgegen ist.

**F. FEHÉR, H. KELLER, G. KUHLBÖRSCH und H. LUHLEICH**, Köln: Isomerie in der Silan-Reihe (vorgetr. von H. Luhleich).

In der Silan-Reihe tritt analog zur Alkan-Reihe Kettenisomerie auf. So konnten zwei isomere Tetrasilane und zumindest zwei isomere Pentasilane nachgewiesen werden. Zur Charakterisierung der Silane, besonders der Isomeren, diente vor allem die Raman-Spektroskopie. Es wurden Spektren von Di-, Tri-, i- und n-Tetrasilan und von zwei Pentasilanen aufgenommen. Während der Aufnahmen, wobei die Silane bis zu mehreren Stunden dem Licht der Quecksilberbrenner der Raman-Anordnung ausgesetzt waren, zersetzen sie sich in Quarzküvetten nicht. Zur weiteren Identifizierung der Siliciumwasserstoffe, vor allem der beiden isomeren Tetrasilane, wurden Tensionen, Schmelzpunkte, Brechungssindizes und Dichten gemessen und außerdem ab Trisilan Analysen und Molgewichtsbestimmungen ausgeführt. Die Si-Analysen waren durch Verbrennung der Silane in einer Knallgasflamme gefahrlos und schnell möglich.

<sup>10</sup>) G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 [1956].

<sup>10</sup>) Prof. Dr. M. Renninger, Kristallograph. Inst., Univ. Marburg/L.

	F °C	Kp °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Verdampfungs- wärme cal/grad
$\text{Si}_3\text{H}_8$	—	—	1,4978	0,739	—
i- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	-99,1	101,4	1,5449	0,793	7753
n- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	-89,9	108,1	1,5475	0,795	8281

Im Verlaufe der Destillationen konnten Di-, Tri- und n-Tetrasilan rein isoliert werden, während das i-Tetrasilan noch etwas n-Tetrasilan enthielt.

**G. BERGERHOFF**, Bonn: Komplexverbindungen mit Silber als Liganden.

Es gelang, die „Gutzeitsche Arsen-Verbindung“  $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3 \text{AgNO}_3$  und ihr Phosphor-haltiges Analogon erstmals in Substanz darzustellen. Die Zusammensetzung konnte jedoch noch nicht bestätigt werden.  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$  wurde jetzt sowohl als inkongruent schmelzende Verbindung aus einer 10 %  $\text{Ag}_2\text{S}$  enthaltenden Silbernitrat-Schmelze gewonnen als auch durch Umsatz von  $\text{CS}_2$  mit hochkonz., salpetersaurer Silbernitrat-Lösung. Optische Untersuchung, Debyeogramm und Einkristallaufnahmen zeigten kubische Symmetrie:  $a = 7,92 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ; Raumgruppe  $\text{T}4-\text{P}2_13$ . Nach Patterson- und Fourier-Projektionen ist jedes Schwefelatom von sechs Silberatomen in kovalentem Abstand umgeben. Der Koordinationspolyeder läßt sich aus einem trigonalen Prisma ableiten, dessen nahezu gleich große Dreiecksflächen um  $30^{\circ}$  gegeneinander verdreht sind; die Ag-Ag-Abstände liegen zwischen 3,1 und 3,8  $\text{\AA}$ . Die  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplexe sind über alle Ecken zu einem komplizierten dreidimensionalen Gerüst verknüpft, in das sich die Nitrat-Gruppen zwanglos einfügen lassen. Der Bindungswinkel S-Ag-S beträgt  $160^{\circ}$  und liegt damit in der Nähe von andern für diesen Winkel gefundenen Werten (z. B.  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ :  $165^{\circ}$ ).

**W. JOST**, Göttingen: Reaktionen unter extremen Bedingungen<sup>11</sup>).

Die Methoden zur Untersuchung der Reaktionszone in Detonationen sind vom Vortr. in der letzten Zeit weiter verbessert worden, besonders durch Schlierenaufnahmen in nahezu monochromatischem Licht (durch Interferenzfilter zerlegt) sowie durch Verwendung eines Gitterspektrographen hoher Lichtstärke und hoher Auflösung. Durch Schlierenregistrierung bei  $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$  konnte die Induktionszeit der Reaktion, d. h. die Länge derjenigen Zone hinter der Stoßfront ausgemessen werden, in welcher praktisch noch keine Dichteänderung erfolgt. Diese Induktionszeiten liegen bei Ausgangsdrücken von 50 mm Hg bis 120 mm Hg zwischen 2 und  $10 \cdot 10^{-7}$  sec; mit Licht um  $3100 \text{ \AA}$ , im Absorptionsbereich der OH-Banden mit entsprechend erhöhtem Brechungsexponenten erhält man die gesamte Länge der Reaktionszone. Beide wurden als Funktion des Drucks für Mischungen  $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$  vermessen. Die Konzentration der OH-Radikale ließ sich mit den verbesserten optischen Hilfsmitteln von sehr niedrigen Werten hinter der Stoßfront bis in das Gebiet eingestellten Gleichgewichts hinter der Reaktionszone vermessen und die Bildungsgeschwindigkeit dieser Radikale daraus berechnen. An diesen Messungen waren in erster Linie H. Gg. Wagner und Th. Just beteiligt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in adiabatisch verdichteten Kohlenwasserstoff-Luftgemischen konnte für eine größere Anzahl von n- und i-Paraffinen gemessen werden, und zwar für verschiedene Temperaturen als Funktion der Gemischzusammensetzung. Gezündet wurde allgemein in zwei Stufen, mit charakteristischen Temperaturabhängigkeiten. Diese Versuche führte A. Martinengo aus.

**R. SUHRMANN, G. WEDLER und H. GENTSCHE**, Hannover: Über die Chemisorption von Wasserstoff an dünnen, aufgedampften Platin-Filmen<sup>12</sup>).

Die Chemisorption von Wasserstoff an im Hochvakuum aufgedampften Pt-Filmen wurde bei 77  $^{\circ}\text{K}$ , 90  $^{\circ}\text{K}$ , 195  $^{\circ}\text{K}$  und 295  $^{\circ}\text{K}$  untersucht, indem die Änderung des elektrischen Widerstandes und der Photoelektronenemission der Filme gleichzeitig gemessen wurden. Die Besetzungen wurden von 0,1 molekular bis über monomolekular variiert.

Die Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß ein Teil des adsorbierten  $\text{H}_2$  nach  $\text{H}_2^+$  polarisiert wird, ein anderer Teil in Atome zerfällt, die entweder weiter in Protonen und Elektronen dissoziieren oder in Richtung  $\text{H}^-$  polarisiert werden. Die Protonen und Elektronen diffundieren mit zunehmender Temperatur in den Film ein. Das Dissoziationsgleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der Seite der Protonen und Elektronen.

<sup>11</sup>) Vgl. diese Ztschr. 70, 167 [1958].

<sup>12</sup>) Erscheint demnächst ausführlich in Z. physik. Chem., N. F.

**K. PLIETH**, Berlin-Charlottenburg: *Messung des Filmdruckes und des molekularen Flächenbedarfs monomolekularer Fett-säurefilme bei Temperaturen bis zu 65 °C* (mit Chr. Sucker).

Es wird eine neue Filmwaage beschrieben. Der ringförmige Trog und die Oberflächenbegrenzer sind aus Teflon. Gegenüber ähnlichen Kunststoffen ist dies durch seine völlige Unbenetzbarkeit, seine Unlöslichkeit in Benzol und Wasser, seine relativ hohe Warmverformungstemperatur und den niedrigen Reibungsbeiwert ausgezeichnet. Außerdem spreitet es nicht auf Wasser. Die Filmdrucke werden mit einem im Zentrum des Tropes vertikal gespannten Torsionsdraht gemessen. Heiz- und Kühlvorrichtungen gewährleisten ein isothermes Arbeiten von 0 °C bis etwa 70 °C. Mit dem Gerät wurden die F,A-Isothermen an Myristin-, Palmitin- und Stearinäure gemessen. Es wurde festgestellt, daß der sonst übliche Kollaps der Filme bei höheren als sonst üblichen Temperaturen nicht auftritt. Die Filme lassen sich unter weiterem Ansteigen des Filmdruckes auf kleinere molekulare Flächen komprimieren. Der errechnete kleinere Flächenwert wird durch das vollständige Untertauchen der Moleküle in das Substrat erklärt. Die untergetauchten Moleküle können wieder durch Filmbildung nach dem Auftauchen bei tieferen Temperaturen sichtbar gemacht werden.

**G. BERGMANN**, Dortmund-Aplerbeck: *Über eine neue Anordnung zur Raman-Spektroskopie*.

Die Raman-Spektroskopie flüssiger Proben wird durch Tyndall-Effekt und Fluoreszenz häufig erschwert, die als Folge ungenügender Monochromasie der Erregerstrahlung ein dem Raman-Spektrum überlagertes und häufig verdeckendes Kontinuum erzeugen. Es gelingt, unter Verwendung einer Technik, die zur Untersuchung der Raman-Spektren fester Proben in neuerer Zeit verwendet wurde, auch von flüssigen Proben mit starkem Tyndall-Effekt oder Trübungen brauchbare Raman-Spektren zu erzeugen. Verwendet wird eine Anordnung, bei der die Probe in eine *Ulbrichtsche Kugel* gebracht wird, die Fenster zum Lichtein- und -austritt besitzt. Die Anregung geschieht durch eine 80-W-Quecksilberlampe, die durch einen lichtstarken Kondensor auf das Eintrittsfenster der Kugel abgebildet wird. Die Erregerlinie wird durch ein schmalbandiges Interferenzfilter ausgesondert. Infolge der Vielfachreflexionen auf der Kugelwandung wird eine hohe Energiedichte im Volumenstrahler erzeugt, die zu einer hohen Ausbeute an Raman-Strahlung führt. Darüber hinaus wird die Intensität des Raman-Spektrums ebenfalls durch die Vielfachreflexionen der Kugelwand, die von der in den vollen Raumwinkel gehenden Sekundärstrahlung abhängen, erhöht. Daher liefert die Anordnung bei geringer Brennerleistung lichtstarke Spektren, wie sie sonst erst mit Lampen von einigen Kilowatt erhalten werden. Die Untersuchung fester Proben gelingt ähnlich, wobei das Material auf die Kugelinnen- oder -außenwand aufgebracht wird. Es ist zu hoffen, daß die Kenntnis der Kugelgeometrie die Messung der wahren Quantenausbeute der Raman-Spektren gestatten wird, die bislang nur relativ bestimmt werden kann.

**H. SPECKER**, Dortmund: *Selektive Eisenabtrennung durch Lösungsmittelextraktion*.

Zur Extraktion von Eisen(III)-chlorid aus salzsaurer Lösung sind Lösungsmittel mit der Gruppierung  $\text{C}=\text{O}$  oder  $\text{PO}$  besonders geeignet. Mit der Zunahme der Verteilungskoeffizienten ist i. allg. eine Abnahme der Selektivität verbunden. Durch Zugabe inerter Lösungsmittel (Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe) läßt sich die Selektivität verbessern. Bei Extraktionen von Cr(VI) aus sauren Lösungen konnte aus Absorptionsspektren geschlossen werden, daß Chromate als Polysäuren extrahiert werden; ebenso verhält sich Molybdän. Aus neutraler Lösung in Gegenwart von Chlor-Ionen werden diese Elemente nicht extrahiert, während sich Eisen(III) z. B. aus LiCl-Lösungen mit hohem Verteilungskoeffizienten ausschütteln läßt. Auch die Extraktion anderer Kationen ändert sich sehr erheblich bei Ersatz der Salzsäure durch Lithiumchlorid. Es lassen sich so mit Isobutylmethylketon durch eine Ausschüttelung von Eisen quantitativ abtrennen: Alkalien, Erdalkalien, Al, Ti, Zr, Pb, As(V), Bi, V(V), Cr(VI), Mn, Co, Ni, Ag, Cd, Zn, Cu(99 %), U(95,5 %). Weitere Elemente (As(III), Sb(III), In, Sn, Ga) können durch eine zweite Verteilung nach Reduktion des Eisen(III) mit Ascorbinsäure abgetrennt werden. Aus diesen Verteilungsoperationen ergibt sich eine einfache Arbeitsvorschrift für eine Spurenanalyse in Substanzen mit Eisen als Hauptbestandteil.

**F. UMLAND**, Hannover: *Umsetzung von Metallsalzen mit geschmolzenem 8-Oxychinolin* (nach Arbeiten von D. Schünemann).

Bei der Verteilung von Metall-8-Oxychinolin-Komplexen werden die Oxinate einiger Metalle (Hf, Zr, Mn, Co) zunächst in einer instabilen Form extrahiert, die sich in der organischen Phase lang-

sam in einen stabileren Komplex umwandelt (Beispiele:  $\text{ZrOOx}_2 \rightarrow \text{ZrOx}_4$ ;  $\text{H}[\text{CoOx}_3] \rightarrow \text{CoOx}_3$ ). Diese in der organischen Phase gebildeten Komplexe zeigen eine andere Abhängigkeit der Verteilung von der Acidität der wäßrigen Phase. Auffallend ist die Stabilität des  $\text{CoOx}_3$ , das – in Chloroform gelöst – noch in Berührung mit 2 bis 5n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stabil ist. Es kann deshalb durch Schütteln mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von allen anderen Elementen abgetrennt werden. Nachteilig ist die geringe Bildungsgeschwindigkeit des  $\text{CoOx}_3$ , doch läßt sich der Vorgang durch Umsetzung der festen Salze mit geschmolzenem Oxin so beschleunigen, daß er nach 1 bis 2 min bei 200 °C vollständig ist. Bei Gegenwart großer Mengen anderer Salze können in der trockenen Schmelze Störungen auftreten. Diese lassen sich vermeiden, wenn man das Co in schwach natronalkalischer Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert und 5 bis 10 min bei 90 bis 100 °C eine Oxin-Schmelze unter Wasser ausführt. Anschließend läßt man die Schmelze ersticken, gießt die wäßrige Lösung ab und löst den Rückstand in Chloroform. Nach Schütteln mit 2 bis 5n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann das Co bei 420  $\mu\text{m}$  photometrisch bestimmt werden. Dabei stört nur Chrom, das in der Oxin-Schmelze einen Komplex bildet, der noch stabiler ist als  $\text{CoOx}_3$ .

**H. H. PERKAMBUS**, Hannover: *Zur Basizität der Hydroxyacridine und -phenazine*.

Auf Grund der  $\text{pH}$ -Abhängigkeit der Absorptionsspektren kann man diese Verbindungen bezüglich ihres Verhaltens bei der Dissoziation in zwei Gruppen einteilen. Die 1. Gruppe verhält sich normal, d. h. die neutrale Molekel oder die Base besitzt gegenüber Kation oder Anion die größte Anregungsenergie (kurzwelligste Absorption). Es sind dies: 2-Hydroxy-, 4-Hydroxy-acridin und 4-Hydroxy-phenazin. Bei der 2. Gruppe absorbieren die Neutralmoleküle langwelliger als Kation oder Anion und besitzen demnach die geringste Anregungsenergie. Hierher gehören: 1-Hydroxy-, 3-Hydroxy-acridin und 3-Hydroxy-phenazin mit seinen Methyl-Derivaten.

Die thermodynamischen Daten  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $T \cdot \Delta S$  ergeben die gleiche Einteilung: In der 2. Gruppe ist  $T \cdot \Delta S = 0$  oder  $< 0$ . In Verbindung mit dem  $\text{pK}_a$ -Wert (OH-Dissoziation) läßt sich zeigen, daß von den Verbindungen dieser Gruppe 3-Hydroxy-phenazin und 1-Hydroxy-acridin in der freien Base als Zwitterion vorliegen, während das 3-Hydroxy-acridin (keine Erniedrigung des  $\text{pK}_a$ -Wertes im Gegensatz zu den anderen Verbindungen dieser Gruppe) in der Keto-Form formuliert werden muß.

Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen der 2. Gruppe zeigen, daß die Dissoziation der ersten Stufe im Anregungszustand begünstigt ist, wie am 3-Hydroxy-acridin gezeigt wird, dessen Fluoreszenzumschlag bei  $\text{pH} = 0$  liegt. Es ist anzunehmen, daß die Dissoziation des Protons in der ersten Stufe aus der OH-Gruppe erfolgt. Zugabe von Wasser bewirkt eine starke Fluoreszenzlösung, die beim 3-Hydroxy-phenazin mit dem Auftreten eines neuen Fluoreszenzspektrums verbunden ist. Damit gestatten diese Untersuchungen weitere Hinweise auf die Stärke des Proton-Donator-Acceptor-Mechanismus, der in Mischlösungsmittern stärker ist als in den reinen Lösungsmitteln.

**H. KROPP**, Clausthal/Harz: *Über die Reaktion von Cumylhydroperoxyd mit Bleitetraacetat<sup>13)</sup>*.

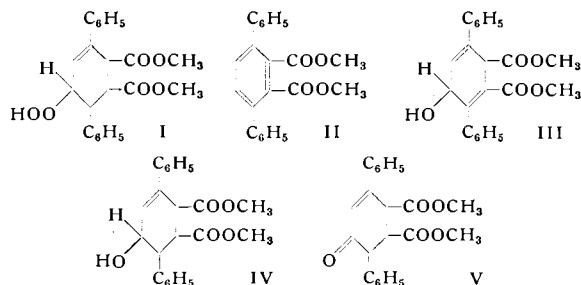
Die Reaktion von Cumyl-hydroperoxyd mit Bleitetraacetat bei 20 °C wurde untersucht. Reaktionsprodukte waren Dimethylphenyl-carbinol, Acetophenon und Dicumyl-peroxyd. Danach verläuft die Umsetzung als Kettenreaktion unter Bildung des Carbinols. Der Kettenstart geschieht durch Dehydrierung des Hydroperoxyds; Kettenträger sind die dabei gebildeten Cumylperoxy-Kationen. Den Kettenabbruch veranlaßt der Zerfall der Cumylperoxy-Kationen unter Bildung von Acetophenon oder Cumyl-Kationen. Letztere stabilisieren sich entweder zu  $\alpha$ -Methyl-styrol, das seinerseits zu Acetophenon oxydiert wird, oder durch Reaktion mit noch nicht umgesetztem Hydroperoxyd zu Dicumyl-peroxyd. (Der vorgeschlagene Mechanismus gilt auch für die sonstigen, in der Literatur beschriebenen Fälle.)

**MARIANNE SCHUMACHER**, Köln: *Ein Beitrag zum Verhalten organischer Peroxyde*.

Die Veresterung des Additionsproduktes aus trans, trans-1,4-Diphenyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid mit Methanol gibt einen Dimethylester, der unter den mildesten Bedingungen, z. B. mit molekularem Sauerstoff, Azodicarbonsäure-dimethylester, katalytisch erregtem Wasserstoff u. a. einheitliche, kristalline Derivate liefert. Unter diesen Umsetzungsprodukten ist ein Autoxydationsprodukt (I), ein halbseitig substituiertes Wasser-

<sup>13)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in den Chem. Ber.

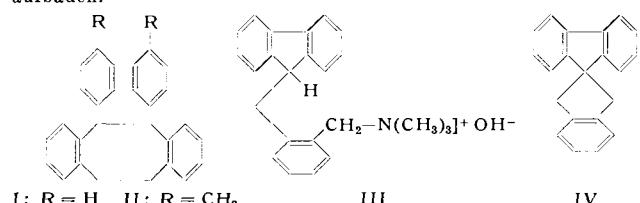
stoffperoxyd, das mit Piperidin und Diäthylamin bei Raumtemperatur praktisch quantitativ II liefert. Mit K-acetat läßt sich aus I ein Zwischenprodukt III isolieren, das dann leicht in II



übergeht. Mit Pyridin dagegen erhält man aus I das Keton V; mit katalytisch erregtem Wasserstoff, Äthyl-Mg-bromid oder N-Dimethyl-anilin den Alkohol IV.

H.-W. BERSCH (und Mitarbeiter), Braunschweig: *Carbocyclen durch Hofmann-Abbau*.

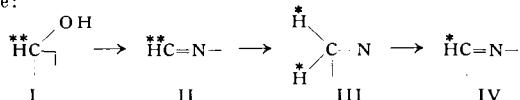
Von den beim Hofmann-Abbau von o-(Benzyl)-benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd in glatter Reaktion entstehenden Diastereomeren I werden für das tiefschmelzende Isomere (Fp 179 °C) cis-ständige Phenyl-Gruppen wahrscheinlich gemacht. Das hochschmelzende Diastereomere (Fp 206 °C) läßt sich bei 300 °C in das tiefschmelzende praktisch quantitativ umlagern. I mit Fp 179 °C wurde auch ausgehend von Dibenzyl-dicarbonsäure-2,2' synthetisch aufgebaut. Mit befriedigenden Ausbeuten lassen sich durch Hofmann-Abbau von o-(p-Xylyl)-benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd zwei Diastereomere der Formel II (Fp 184 °C und 272 °C) aufbauen.



Während die Bildung der Hofmann-Abbau-Produkte eine Dimerisation einschließt, gelingen direkte Ringschlüsse durch Hofmann-Abbau von o-[o-(Benzhydryl)-phenyl]benzyl-trimethylammoniumhydroxyd zum 9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-phenanthren und von III zu IV. Direkte Ringschlüsse durch Hofmann-Abbau setzen ein stark aktiviertes H voraus.

F. WEYGAND, H. SIMON und J. F. KLEBE, Berlin-Charlottenburg: *Über den Reaktionsmechanismus der Osazon-Bildung in der Zuckerreihe* (vorgetr. von H. Simon).

Die Phenylsazos-Bildung aus Glucose-(1-T) und Glucose-(1-D,T) wurde untersucht. Der Einbau von Tritium bei der Glucosazon-Bildung wurde in tritium-markiertem Wasser unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Glucosazon-Bildung zu etwa 30 bis 40 % der von F. Weygand 1940 vorgeschlagene Weg B beschriften wird. Es ließ sich wahrscheinlich machen, daß auch der Teil des Osazons, der nicht so entsteht, durch eine Amadori-Umlagerung (Weg A) gebildet wird. Bei der Glucosazon-Bildung von Glucose-(1-T) tritt nur ein ganz geringer Radioaktivitätsverlust auf. Falls Weg B die einzige Bildungsmöglichkeit darstellen würde und bei der Reaktion kein Isotopieeffekt auftrete, sollte der Verlust an Tritium 50 % sein, da C<sup>1</sup> von der Glucose bis zum Osazon folgende Stadien durchlaufen würde:



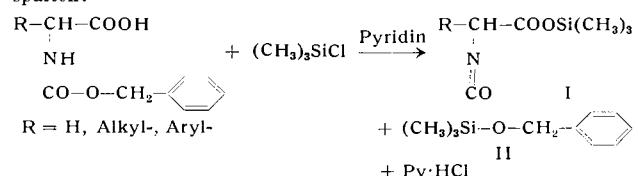
Auf Grund der Isotopieeffekte bei der Osazon-Bildung aus 1-Desoxy-p-toluidino-fructose-(1-T) (intramolekularer Isotopieeffekt = 32 ± 5, kinetischer = 2,25 ± 0,04 und sek. = 0,860 ± 0,008) ergibt sich, daß aus dem Fehlen eines Radioaktivitätsverlustes bei der Osazon-Bildung aus Glucose-(1-T) nicht auf die Abwesenheit einer Amadori-Umlagerung geschlossen werden kann. Bei der Osazon-Bildung der Glucose tritt im Gegensatz zu 1-Desoxy-p-toluidino-fructose kein kinetischer Isotopieeffekt auf. Also wird hier nicht durch die Lösung einer C-H-Bindung die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, sondern durch die Stufen, die zu Amadori-Umlagerungsprodukten führen.

Ein Radioaktivitätsverlust von 10 % tritt auf, wenn durch Osazon-Bildung aus Glucose-(1-D,T) der intramolekulare Isotopieeffekt verkleinert ist. Aus kinetischen Studien der Glucosazon-Bildung folgt, daß der Radioaktivitätsverlust nicht durch tautomere Gleichgewichte bedingt ist. Die Gegenversuche, bei denen Glucose in tritium-haltigem Deuteriumoxyd zum Osazon umgesetzt wurden, zeigten einen 48 proz. Einbau von Tritium in das Osazon und bestätigten, daß die Glucosazon-Bildung auf mindestens zwei Wegen verläuft, wovon einer der Weg B des von F. Weygand aufgestellten Mechanismus ist.

Wie kinetische Untersuchungen der Glucosazon-Bildung ergeben, tritt bei Anwesenheit von Anilinacetat eine Beschleunigung beider Wege auf.

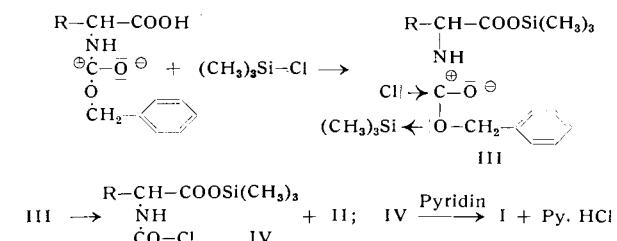
L. BIRKOFER, W. KNIPPRATH und A. RITTER, Köln: *Spaltung von N-carbobenzoxylierten Aminosäuren mit Trimethyl-chlorsilan* (vorgetr. von A. Ritter).

Beim Umsatz N-carbobenzoxylierter Aminosäuren mit überschüssigem (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl in absol. Pyridin unter Erwärmung wird neben der Veresterung der Carboxyl-Gruppe die Cbz-Gruppe gespalten:

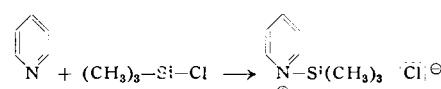


Das Pyridin erfüllt drei Funktionen: 1. als Lösungsmittel, 2. als HCl-Acceptor, 3. als Katalysator.

Der Reaktionsablauf wird wie folgt angenommen:



Die katalytische Wirkung des Pyridins besteht darin, daß es die Si-Cl-Bindung im Trimethylchlorsilan heterolytisch spaltet:



In dieser Form kann Trimethyl-chlorsilan Carbobenzoxy-Gruppen spalten. Der Überschuß an Trimethyl-chlorsilan ist nötig, da primär die Carboxyl-Gruppe der Aminosäure unter Bildung eines Trimethyl-silylestes umgesetzt wird. Diese Reaktion tritt schon bei Zimmertemperatur ein, während die Spaltung der Cbz-Gruppe erst bei höherer Temperatur einsetzt.

H. BAGANZ, Berlin-Charlottenburg: *Darstellung von Orthooxalsäure-hexaalkylestern*.

Durch Umsatz von Tetrachlor-1,2-dialkoxyäthan mit Natriumalkoholaten unter Druck ist es gelungen, erstmalig Orthooxalsäure-hexaalkylester darzustellen. Man kann in einer Stufe in sehr guten Ausbeuten zu 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthanan gelangen, die als Ausgangsprodukte für Tetrachlor-1,2-dialkoxyäthane benötigt werden. Nacharbeitung älterer Literatur zeigte, daß der Umsatz von Hexachloräthan mit Natriumäthylmercaptid keineswegs zu Orthooxalsäure-hexathioäthylester sondern zu 1,2-Dichlor-1,2-diäthylmercaptoäthänen führt.

WOLFGANG WALTER, Hamburg: *Das Thioacetamidoxyd*.

Bei der Oxydation von Thioacetamidoxyd (Fp 136 °C). Auf Grund des chemischen Verhaltens und der Infrarotspektren der Verbindung wird die Struktur  $\begin{matrix} & \text{O} \\ & \text{S} \\ \text{CH}_3 & - \text{C} = \text{NH}_2 \end{matrix}$  vorgeschlagen. Aus der Reaktion der Verbindung mit Tetraphenylborat wird geschlossen, daß die zwitterionische Grenzform  $\begin{matrix} & \text{O} \\ & \text{S}^{\ominus} \\ \text{CH}_3 & - \text{C} = \text{NH}_2^{\oplus} \end{matrix}$  einen erheblichen Beitrag zum Resonanzhybrid der Verbindung liefert. In saurer Lösung setzt sich das Thioacetamidoxyd mit Thioacetamid zum Acetylthioacetamid (Fp 62 °C) um.

Die Mechanismen der Aldolreaktion und der Esterkondensation werden verglichen.

1. Aldoladdition und Aldolkondensation eines Aldehyds oder Ketons als Carbonyl-Komponente mit einer Methylen-Komponente vollziehen sich bereits bei katalytischer Reaktionsführung in einem zur Säure-Basen-Katalyse fähigen Solvatsystem.

2. Esterkondensation eines Carbonsäureesters als Carbonyl-Komponente mit einer Methylen-Komponente stellt eine durch eine starke Anionbase eingeleitete „neutralisationsanaloge“ Austauschreaktion dar, da als Reaktionsprodukt ein Synion entsteht, dessen korrespondierende Säure acider ist als die dem Kondensationsmittel entspr. Säure. Eine katalytische Reaktionsführung einer Esterkondensation ist daher unmöglich: Das die Reaktion auslösende Basen-Anion wird durch das Reaktionsprodukt neutralisiert, so daß die Kondensation nur bei Gegenwart molarer Mengen der auch hier zunächst katalytisch wirkenden Base möglich ist.

3. Esterkondensationen sind daher unter den Bedingungen der Aldolkondensation – katalytische Reaktionsführung im Säure-Basen-Mehrstoffsystem – nicht möglich.

4. Aldoladditionen lassen sich unter den Bedingungen der Esterkondensation nur dann erzwingen, wenn dabei das Prinzip des neutralisations-analogen Austauschs gewahrt bleibt.

5. Die Esterkondensation ist nur insoweit rein schematisch als Spezialfall der Aldolkondensation zu betrachten, als bei beiden Reaktionen im Übergangszustand jeweils eine  $S_n2$ -Reaktion einer Methylen-Komponente mit einer Carbonyl-Komponente vorliegt. Die Natur der jeweiligen Carbonyl-Komponente – Aldehyd oder Keton bei der Aldolreaktion, Carbonsäureester bei der Esterkondensation – bewirkt jedoch entscheidende Verschiedenheiten in Reaktionsführung und Reaktionsprodukt.

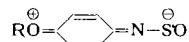
F. FEHÉR und G. WINKHAUS, Köln: Über die Struktur des flüssigen Schwefels (vorgetr. von G. Winkhaus).

Um den Einfluß von Verunreinigungen auf die Eigenschaften des flüssigen Schwefels zu studieren, wurden zunächst ungereinigter und nach der Methode von Bacon und Fanelli gereinigter Schwefel analytisch untersucht<sup>14)</sup>. Sodann wurde durch Zusatz kleiner dosierter Mengen verschiedener Fremdstoffe die Beeinflussung der Viscosität der Schmelze im Gebiet des Viscositätsmaximums verfolgt. Bei Verwendung von Chlor, Brom und Jod verhalten sich die Grenzkonzentrationen dieser Beimengungen, unterhalb deren sich kein Einfluß auf die Viscosität mehr feststellen läßt, wie die Atomgewichte dieser Elemente. Aus den Grenzkonzentrationen an Fremdstoffen lassen sich die Radikalkonzentration und unter Heranziehung anderer Daten die mittlere Kettenlänge abschätzen.

Bei Messung der Dichtekurve der Schmelze konnten Ergebnisse früherer Autoren<sup>15)</sup> befriedigend bestätigt werden.

G. KRESZE, Berlin-Charlottenburg: Struktur und Eigenschaften von Thionylaminen und Thionitriten.

Bei den Thionylaminen wurden UV-Spektren und Dipolmomente von Derivaten substituierter Aniline gemessen. Die längstwellige UV-Absorption ist im Vergleich zu der beim Äthylthionylamin bathochrom verschoben (ca.  $30\,000\text{ cm}^{-1}$ ), der Substituenteneinfluß ist analog dem bei den Nitroso-benzolen ( $31\,000$  bis  $35\,000\text{ cm}^{-1}$ -Bande). Die Bande kann daher wahrscheinlich auf ein chromophores System zurückgeführt werden, das den substituierten Benzolkern und die NSO-Gruppe umfaßt. Die Dipolmomente stimmen i. allg. gut mit denen überein, die für eine gewinkelte Gruppierung unter Annahme freier Drehbarkeit berechnet wurden; Ausnahmen (beobachtete Momente sehr viel größer als berechnete) sind p-Nitro-, p-Methoxy- und p-Äthoxy-thionylanilin. Bei den Alkoxy-Derivaten kann die Polaritätserhöhung nur durch Teilnahme von Grenzformen wie



erklärt werden. Spektren wie Ladungsverteilung deuten also auf eine Konjugationsfähigkeit der NS-Bindung (bzw. der NSO-Gruppe) mit  $\pi$ -Elektronensystemen hin.

Die Thionitrite zeigen gewisse Analogien zu den Nitroso-benzolen: ungefähr gleiche Lage, Zahl und Intensität der Absorptionsbanden im IR, Sichtbaren und UV, gleiche Erhöhung der Dipolmomente bei Übergang von der Nitroso- zur Nitro-Verbindung. Die Ergebnisse sprechen für eine Wechselwirkung innerhalb der SNO-Gruppe, die qualitativ anders sein muß als bei den Nitriten.

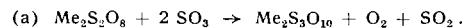
<sup>14)</sup> F. Fehér u. K. H. Sauer, unveröffentl.

<sup>15)</sup> A. M. Kellas, J. chem. Soc. [London] 113, 903 [1918]; M. P. Mondain-Monval, Bull. Soc. chim. France 43, 1309 [1928].

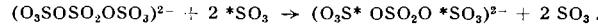
$\text{S}_2\text{O}$  entsteht durch Umsetzung von  $\text{SO}_2$  mit Schwefel-Dampf bei hohen Temperaturen oder in elektrischen Entladungen, durch Spaltung von Thionylhalogeniden oder Oxydation von Schwefel. Das vom Vortr. im UV gefundene Absorptionsspektrum wurde durch D. J. Meschi und R. J. Myers dem  $\text{S}_2\text{O}$  zugeordnet. Primär entstandenes radikalartiges Schwefelmonoxyd wandelt sich demnach ziemlich rasch in ein stöchiometrisches Gemisch von  $\text{S}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  um, dessen Trennung wegen der Zersetzung des  $\text{S}_2\text{O}$  aussichtslos erschien. Der Versuch, durch Umsetzung von  $\text{SO}$  mit Schwefel ( $2\text{SO} + \text{S}_2 = 2\text{S}_2\text{O}$ ) das  $\text{S}_2\text{O}$  präparativ darzustellen, gelang in einem speziell konstruierten Entladungsrohr insoweit, als bisher ein Gas mit etwa 80–85%  $\text{S}_2\text{O}$  neben  $\text{SO}_2$  erhalten wurde. Das Reaktionsprodukt kondensiert sich in flüssiger Luft zu einer kirschartigen Substanz, die bei etwa  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ziemlich schlagartig gelb wird und in die schon früher beschriebenen Polyschwefeloxide übergeht.

U. WANNAGAT, Aachen: Umsetzungen von  $^{35}\text{SO}_3$  mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Die Umsetzung von Kalium- oder Ammonium-peroxydisulfat mit flüssigem  $\text{SO}_3$  bei  $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$  verläuft gemäß



Die Herkunft des  $\text{SO}_2$  konnte mit Hilfe von  $^{35}\text{SO}_3$  geklärt werden. Danach wird  $^{35}\text{SO}_3$  durch  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  zu  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  reduziert, dieses durch weiteres  $^{35}\text{SO}_3$  zu  $^{35}\text{SO}_2$  und  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  umgesetzt und das  $^{35}\text{SO}_2^{2-}$  schließlich durch  $^{35}\text{SO}_3$  in  $^{35}\text{S}_3\text{O}_{10}^{2-}$  übergeführt.  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  tauscht unter den Bedingungen von Reaktion (a) nur 2 S-Atome mit  $\text{SO}_3$  aus:

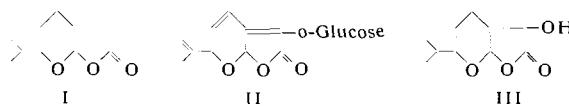


So läßt sich deuten, daß die S-Atome des nach (a) mit  $^{35}\text{SO}_3$  gewonnenen  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  im Mittel eine geringere Aktivität als die S-Atome des eingesetzten  $^{35}\text{SO}_3$ , aber eine höhere Aktivität als die S-Atome des nach der Umsetzung vorliegenden  $^{35}\text{SO}_3$  besitzen.

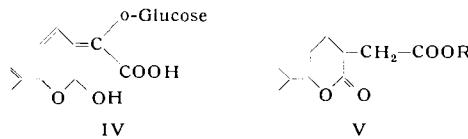
H. MARTIN, E. ENGELMANN und W. MEISE, Kiel: Über die Reaktionen im gasförmigen und flüssigen System  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4/\text{Cl}_2\text{O}^{16)}$ .

F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Bonn: Anwendung der  $\alpha$ -Hydroxyalkylen-lacton-Umlagerung zum Konstitutionsbeweis des Gentiothiins.

Ausgehend von Isobutyryl-essigester wurde durch Hydroxyalkylen-lacton-Umlagerung<sup>17)</sup> das Grundskelett (I) des Gentiothiins (II) synthetisiert<sup>17a)</sup>. I entspricht, mit Ausnahme des Fehlens der OH-Gruppe, deren Stellung bereits gesichert war, dem Hexa-hydro-gentiothiin (III). Chemisch und im UV- bzw. IR-Spektrum verhält sich I wie III.



III ist durch Hydrierung und Enzymspaltung aus II zu erhalten. Durch die Übereinstimmung von I und III ist die Konstitutionsformel für II weiter gesichert. Das Gentiothiin<sup>18)</sup> von Personen und Ramstad wird als IV identifiziert. Bei der Oxydation von I, z. B. mit Luftsauerstoff oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ , entsteht nach anschließender Veresterung das Lacton V. Es ist wahrscheinlich, daß beim



Trocknen der Frischpflanze (*Gentiana lutea*) das II durch Luftoxydation ebenfalls unter Angriff an der potentiellen Aldehyd-Gruppe verändert wird.

F. BOHLMANN, Braunschweig: Konstitution der Kornblumenpolyine<sup>19)</sup>.

<sup>16)</sup> Vgl. diese Ztschr. 70, 97 [1958]. Erscheint ausführlich demnächst ebenda.

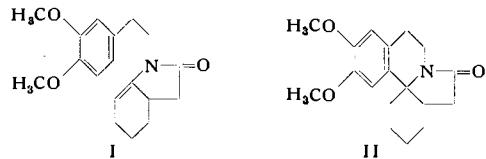
<sup>17)</sup> F. Korte, K. H. Büchel u. H. Machleidt, Chem. Ber. 90, 2276 [1957].

<sup>17a)</sup> F. Korte, K. H. Büchel u. L. Schiffer, Chem. Ber. 91, 759 [1958].

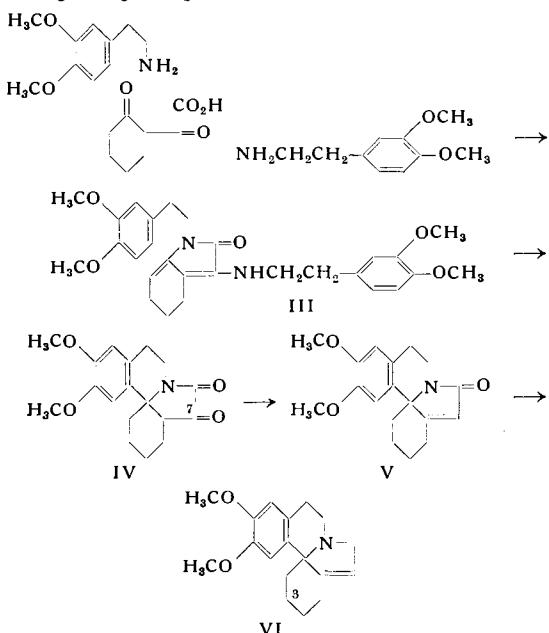
<sup>18)</sup> J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 8, 522 [1956].

<sup>19)</sup> Chem. Ber. 91, im Druck; diese Ztschr. 70, 169 [1958].

Cyclohexanon-2-essigsäure kann durch Erhitzen mit Homoveratrylamin unter Wasserabspaltung zu I kondensiert werden, das bei der Einwirkung verd. Phosphorsäure glatt in das tetracyclische Lactam II<sup>20</sup>) übergeführt wird. Derart sind Derivate des Erythrinans mit verschiedenartigen Substituenten im aromatischen Ring sowie das Erythrinan<sup>21</sup>) selbst dargestellt worden. Die Bedingungen der Cyclisierung sind jeweils der Aktivierung des aromatischen Ringes anzupassen.



Zu funktionellen Derivaten von II gelangt man durch Kondensation der Cyclohexanon-2-glyoxylsäure<sup>22</sup>) mit zwei Äquivalenten Homoveratrylamin, bei der das Enamin III erhalten wird. Diese Vorstufe cyclisiert ebenfalls mit verd. Phosphorsäure unter Abspaltung des Enamin-Restes zu dem tetracyclischen 7-Ketolactam (IV), das durch katalytische Hydrierung und Wasserabspaltung in das ungesättigte Lactam (V) umgewandelt wird. Seine Struktur ist durch das UV-Spektrum und durch katalytische Hydrierung zum gesättigten Lactam II bewiesen.



Die Synthese, die in allen Reaktionsschritten mit Ausbeuten zwischen 80 und 90 % möglich ist und bis zur Stufe V ausgezeichnet kristallisierte Verbindungen liefert, wird durch eine Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  zur ungesättigten, ölichen Dimethoxy-erythranthianbase VI beendet. Das freie tert. Amin ist säureempfindlich und

<sup>20</sup>) A. Mondon, diese Ztschr. 68, 578 [1956].

<sup>21</sup>) Vgl. B. Belleau, J. Amer. chem. Soc. 75, 5765 [1953].

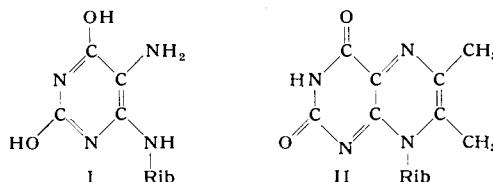
<sup>22</sup>) Liebigs Ann. Chem. 350, 211 [1906].

neigt zur Verharzung; es unterscheidet sich von dem Dihydroerysotrin<sup>23</sup>) nur durch das Fehlen der Methyläther-Gruppe am C-Atom 3.

Digitanole sind Steroide pflanzlicher Herkunft aus 21 Kohlenstoffatomen. Sie kommen in Digitalis-Arten vor. Digifolein ( $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_8$ ) gibt bei milder saurer Hydrolyse ein Steroid  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$  und den Zucker D-Diginose. Lanafolein ( $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_8$ ) spaltet unter den gleichen Bedingungen in dasselbe Genin  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$  und D-Oleandrose. Das beiden Glykosiden gemeinsame Aglykon enthält eine  $2\beta,3\beta$ -Diol-Gruppierung, eine Aldehyd-Gruppe an C<sub>10</sub>, eine Doppelbindung von C<sub>5</sub> nach C<sub>6</sub> und vermutlich analog zum Diginogen einen Äther-Ring von C<sub>21</sub> nach C<sub>14</sub>, der an C<sub>20</sub> eine Keto-Gruppe trägt. — Digipurpurin ( $\text{C}_{39}\text{H}_{64}\text{O}_{14}$ ) läßt sich mit 0,1 n HCl in ein Steroid  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$  und drei Mole Digitoxose spalten. Bei der Oppenauer-Oxydation liefert das Genin in guten Ausbeuten ein Dihydroxy-progesteron-Derivat. Eine alkoholische Gruppe erwies sich als tertiar, während die zweite oxydierbar und acylierbar ist. Die tert. OH-Gruppe dürfte an C<sub>14</sub> zu lokalisieren sein, während das OH an C<sub>3</sub>  $\beta$ -ständig ist. Die ursprüngliche Lage der Doppelbindung wird an  $\Delta^5$  angenommen. — Digacetinin ( $\text{C}_{43}\text{H}_{64}\text{O}_{14}$ ) spaltet in eine Steroid  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$ , drei Mole Digitoxose und zwei Mole Essigsäure. Ein Mol Essigsäure ist mit einem Zucker verknüpft, während die zweite Molekel Essigsäure mit einer OH-Gruppe des Genins verknüpft ist. Das Genin enthält neben den beiden acylierbaren Alkohol-Gruppen eine Doppelbindung von C<sub>5</sub> nach C<sub>6</sub>, zwei Carbonylsauerstoffe und eine unbekannte Sauerstoff-Funktion.

Stoffwechseluntersuchungen an *Enterococcus stei*, *Bact. coli*, *Pichia membranae* zeigten, daß Xanthopterin in Derivate der Folsäure übergeführt wird. Bei getrenntem Einsatz von p-Aminobenzoësäure (2.6-<sup>14</sup>C) und Xanthopterin-8a-<sup>14</sup>C entstehen wahrscheinlich Tetrahydro-formylfolsäure, ein Tri- (oder Poly-)glutamat der Tetrahydro-formylfolsäure und Pteroisäure. — Sterilisation ergibt im Nährmedium die N-Glucoside des Xanthopterins und der p-Amino-benzoësäure sowie nach Bebrütung bei *Pichia memb.* den Glucosester der p-Amino-benzoësäure.

Zum Studium des Übergangs Purin → Pteridin wurde an *Eremothecium ashbyii* die Umwandlung von Guanin-4-<sup>14</sup>C geprüft. Aus dem Purin entsteht das Pteridin von *Masuda*<sup>24</sup>) (II). II wird weder im zellfreien Extrakt noch durch wachsende Zellen von *E. ashbyii* in Riboflavin umgewandelt. Synthetisches Diaminouracil-4-<sup>14</sup>C (I) wird ebenfalls nicht in Riboflavin umgewandelt.



Daher läßt sich das Biosynthese-Schema des Riboflavins von *Masuda* nicht bestätigen. Riboflavin-4a-<sup>14</sup>C wird durch *E. ashbyii* nicht in II umgewandelt. [VB 36]

<sup>23</sup>) Vgl. V. Prelog, diese Ztschr. 69, 33 [1957].

<sup>24</sup>) T. Masuda, Pharm. Bull. Japan 5, 136 [1957].

## Die physikalischen Eigenschaften von Polymeren

Tagung der Plastics and Polymer Group der Society of Chemical Industry

15. bis 17. April 1958 in London

### Aus den Vorträgen:

C. W. BUNN, Welwyn Garden City/Herts.: Kristallinität bei Polymeren: Ihr Auftreten, ihre Bestimmung und ihr Einfluß auf die Eigenschaften.

Geometrisch regelmäßiger Bau der Moleküle begünstigt die Kristallisation besonders dann, wenn die Monomeren ein kleines Volumen haben, wie dies bei Polymethylen und Polytetrafluoräthylen der Fall ist. Die neuerdings zur Ermittlung des kristallinen Anteils herangezogene kernmagnetische Resonanz gestattet in erster Linie die Beweglichkeit der einzelnen Molekelsabschnitte zu beurteilen, welche nicht unbedingt mit der Unterscheidung kristallin/amorph parallel gehen muß.

D. W. SAUNDERS, Manchester: Optische Eigenschaften gedeckter Polymerer.

Theoretischen Überlegungen zufolge soll der Proportionalitätsfaktor zwischen Doppelbrechung und Spannung unabhängig von der Zahl der Monomeren zwischen zwei Vernetzungspunkten und nur abhängig von der Anisotropie des statistischen Kettensegments sein. Die experimentellen Untersuchungen an chemisch oder durch Bestrahlung vernetztem Naturkautschuk sowie Guttapercha bestätigten dies. Anders verhalten sich verschiedene weitgehend vernetzte Polyäthylen; der Proportionalitätsfaktor ändert sich mit der Größe des Abschnitts zwischen zwei Vernetzungsstellen sowohl bei verzweigtem wie bei unverzweigtem Polyäthylen,

auch bei nur kleinen Verstreckungen. Es wird gefolgt, daß die Molkekette in Guttapercha steifer als im Kautschuk ist, daß aber die Paraffinkette beide an Steifheit noch übertrifft.

*P. W. O. WIJGA*, Amsterdam: *Struktur und Eigenschaften von Polypropylen*.

Für die mechanischen Eigenschaften spielt außer dem Betrag des kristallinen Anteils auch die Kristallit- bzw. Sphärolithgröße eine Rolle, die um so kleiner ist, je schroffer abgekühlt wird. Der Gesamtbetrag des kristallinen Anteils ist jedoch nur wenig von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Der Betrag des kristallinen Anteils beeinflußt besonders diejenigen Eigenschaften, bei denen es sich um kleine Deformationen handelt: Elastizitätsmodul, Härte und Erweichungspunkt. Elastizitätsmodul und Reißfestigkeit wachsen mit steigendem kristallinen Anteil. Mit abnehmendem Kristallitgröße nehmen Bruchdehnung und Biegefestigkeit sehr stark zu. Die letztere, die als ein Maß für die Geschmeidigkeit angesehen werden kann, nimmt bei gleicher Höhe des kristallinen Anteils mit dem Durchschnittsmolekulargewicht zu; d. h. bezüglich der Gefahr der Versprödung ist ein um so höherer Betrag des kristallinen Anteils zulässig, je höher das Durchschnittsmolekulargewicht ist. Wird der isotaktische Anteil durch Extraktion (mittels Pentan oder Hexan) erhöht, so nimmt die Festigkeit zu. Bei steigender Temperatur behält der Elastizitätsmodul einen um so höheren Wert, je höher der kristalline Anteil ist.

*L. W. TURNER*: *Mechanische Eigenschaften Folien-bildender thermoplastischer Massen bei den Herstellungstemperaturen*.

Untersucht wurden Folien aus schlagfestem Polystyrol, aus einem spröden Polyvinylchlorid, einem Vinylchlorid enthaltenden Mischpolymerisat und einem Styrol und Acrylnitril enthaltenden Polybutadien, welche in der Wärme durch eine konstante Belastung in einer Richtung gedehnt wurden, woraufhin in der Kälte geprüft wurde, inwieweit die Verformung rückläufig wird. Bei konstanter Temperatur lassen sich die Befunde (bei nicht zu hohen Spannungen) durch einfache Beziehungen zwischen der Anfangsspannung  $K$  und der Funktion  $L_t/L_0 - L_0^2/L_t^2$  wiedergeben, wobei  $L_0$  die Länge zur Zeit  $t = 0$  und  $L_t$  die Länge zur Zeit  $t$  bedeutet.

*D. J. A. LEE, R. A. HORSLEY und P. B. WRIGHT*: *Die Auswirkung der Spritzgußbedingungen und der Strömungsorientierung auf die Eigenschaften*.

Es wurden Schlagkerbfestigkeit, Biegefestigkeit, Biegemodul, Schrumpfung (bei 130 °C) und die Doppelbrechung einerseits an gewöhnlichem kristallinem Polystyrol, andererseits an schlagfestem synthetischen Kautschuks veredeltem Polystyrol gemessen. Die Variation der Spritzguß-Bedingungen bezog sich auf die Temperatur der einfließenden Masse und des Gefäßes, den Einpreßdruck (Preßluft) und die Druckdauer. Bei der Schlagkerbfestigkeit ergibt sich sowohl bei schlagfestem wie gewöhnlichem Polystyrol eine Abhängigkeit von der Lage des Probestücks zur Austrittsöffnung der Spritzgußmaschine und der Richtung, in der die Probe geschnitten ist; diese Abhängigkeit wird mit steigender Temperatur der Spritzmasse beim Spritzvorgang geringer. Die Doppelbrechung nimmt mit steigender Spritzgußtemperatur ab; dementsprechend steigt die Kerbfestigkeit quer zur Fließrichtung mit steigender Temperatur bei der Untersuchung des schlagfesten Materials, während sich beim gewöhnlichen kristallinen Polystyrol keine so klare Abhängigkeit ergibt. Die Betrachtung des Querschnitts geschrumpfter Proben spricht für eine besonders hohe Orientierung der mit der Gefäßwand in Berührung gekommenen Partien, welche die Schlagfestigkeit beeinflußt, insbesondere bei gewöhnlichem Polystyrol.

*N. PARKMAN*, London: *Verlust des (elektrischen) Isoliervermögens von Polymeren als Folge von Gasenladungen*.

Bei Kabeln aus Material mit niedrigem dielektrischem Verlust ist die zum Durchschlag führende Gesamtzahl von Perioden von der Frequenz unabhängig, so daß man z. B. bei Polyäthylen oder Polystyrol wirklichkeitsnahe Ergebnisse in entsprechend kürzerer Zeit durch einfache Frequenzsteigerung erhalten kann. Die Lebensdauer ergab sich für 45 KV/cm bei weichgemachtem Polystyrol oder Alkydharz mit mineralischen Füllstoffen siebzig mal so groß wie bei Phenolharz mit organischen Füllstoffen und bei Nylon. Weichgemachtes Polystyrol war bei niedrigen Spannungen 3 bis 4 mal beständiger gegen Entladungen als nicht weichgemachtes; bei höheren Spannungen waren die Unterschiede geringer. Bei filmförmigem Material nimmt die Beständigkeit gegen Entladungen mit abnehmender Dicke zu. Polytetrafluoräthylen ist (in Filmform) viel weniger beständig als Polyäthylen; Polyäthylen-terephthalat-Film hat bei gleicher Filmdicke ähnliche Beständigkeit wie Polyäthylen. Bei weichen thermoplastischen Materialien wie Polyäthylen oder Nylon bilden sich Erosionskrater, die sich solange vertiefen, bis der Durchschlag eintritt; lokale Versprödung

des Polyäthylen als Folge einer durch die Entladungen bewirkten Vernetzung beeinflußt die Lebensdauer nicht wesentlich. Bei spröden Materialien wie Polystyrol oder Polymethacrylsäure-methylester führt die Erosion häufig zu (verzweigten) Sprüngen in der Oberfläche, die evtl. den Durchschlag begünstigen. Während die Haltbarkeit eines Alkydharz-Isolators mit steigender Temperatur sehr stark abnimmt, wird diejenige von Polyisobutylene verhältnismäßig wenig geändert; in dieser Hinsicht ist das durch Bestrahlung vernetzte Niederdruck-Polyäthylen dem unbestrahlten Material überlegen; bei Polytetrafluoräthylen ist zwischen 20 °C und 105 °C kaum ein Unterschied. Ähnliches scheint für Silikonkautschuk zu gelten.

*G. C. IVES und M. M. RILEY*: *Bestimmung der Kriechstromfestigkeit*.

Vortr. befaßte sich nur mit der Meßmethode, die sich künstlich verunreinigter Oberflächen bedient (wobei auch die Deutsche Standardmethode DIN 53480 besprochen wurde). Besonders geprüft wurde eine entsprechend einem norwegischen Vorschlag von der International Electrochemical Commission als endgültige Methode ins Auge gefaßte Tropf-Methode. Die bis zum Stromdurchbruch benötigte Anzahl Tropfen der Elektrolytlösung ergibt, über der benutzten Spannung aufgetragen, eine Hyperbel. Diejenige Spannung, bei welcher die erforderliche Tropfenzahl stark ansteigt, wird als Kennzahl benutzt und heißt „Comparative Tracking Index“. Bei der Prüfung wurden Elektroden aus Platin, Wolframcarbid und Messing benutzt; die geprüften Kunststoffe waren Harnstoff-Formaldehyd, Anilin-Formaldehyd, ein Alkydharz, ein Epoxyharz und Polyvinylchlorid; als Elektrolyten wurden Ammoniumchlorid und Natriumchlorid verwendet (0,1 proz. Lösungen). Am ehesten geeignet erscheinen als Elektrodenmetall Messing oder Kupfer und als Elektrolyt Natriumchlorid, obwohl auch ihnen Nachteile anhaften.

*G. HULSE*, Fulmer/Bucks.: *Die Schlagfestigkeit verformbarer plastischer Massen*.

Entgegen einer früher vom Vortr. geäußerten Ansicht besteht keine Beziehung zwischen dem Ergebnis der Schlagfestigkeitsprüfung und der aus der Wechselbeanspruchungs-Kraft-Dehnungs-Kurve (bei hoher Frequenz) ermittelten Fläche, die durch die zur Maximalbelastung gehörige Dehnung begrenzt ist. Aus einer vergleichenden Untersuchung geht hervor, daß die vom Vortr. gewählte Methode (Falltest) mit einer in der Praxis bewährten Prüfung (Zahl der Stöße bis zur Zertrümmerung) bessere Übereinstimmung ergibt als die bekannte Izodsche Methode.

*D. E. MORGAN und C. P. VALE*, Oldbury/England: *Die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von Melaminharz-Preßgußstücken von der Behandlungsdauer*.

Es handelt sich um einen einfachen praktischen Test, um die Dauer des Preßgusses auf die Erzielung optimaler Eigenschaften abstellen zu können. Der Kochtest (mit 1 proz. Schwefelsäure) und der Anfärbetest (Rhodamin B, Methylenblau oder Kitonrot) ergeben keine Übereinstimmung. Untersucht wurden daher an Melamin-Formaldehyd-Materialien mit verschiedenem Füllmaterial einerseits die mechanischen und elektrischen Eigenschaften, andererseits wurde der Koch- und Anfärbetest ausgeführt. Zugfestigkeit, Querfestigkeit und Schlagfestigkeit gingen mit wachsender Behandlungsdauer durch Maxima, die etwa mit dem Anfärbetest zusammenfielen; die elektrischen Eigenschaften dagegen verschlechterten sich mit zunehmender Dauer. Im ganzen genommen scheint der Anfärbetest (10 min in kochender wässriger Lösung von 0,01% Rhodamin B) eine optimale Kombination mechanischer und elektrischer Eigenschaften zu ergeben; der Säure-Koch-Test (1 proz. Schwefelsäure) wird erst zu einem späteren Zeitpunkt erfüllt, zu welchem die mechanischen Eigenschaften bereits gelitten haben.

*R. H. BARRETT und M. GORDON*, Inveresk und Manchester: *Anwendung des Rückpralltests im Zusammenhang mit der Verarbeitungsdauer von Polyesterharzen*.

Der Rückpralltest (eine aus einer bestimmten Höhe auf den Kunststoff fallende Kugel springt wieder in die Höhe und aus dem Höhenverhältnis wird die prozentuale Energieaufnahme ermittelt) wird zur Bestimmung der Einfriertemperaturen und diese zur Prüfung auf chemisches Gleichgewicht benutzt. Dies geschieht bei Mischpolymerisaten verschiedenen Monomeren-Mengenverhältnissen in verschiedenen Endstadien der Polymerisation: scheinbares Gleichgewichtsstadium bei 62 °C und Endstadium nach Evakuieren und Erhitzen auf 162 °C, mit und ohne Bestrahlung mit einem 2 MeV-Van de Graaff-Generator. Bei dem Polymerisat aus Propylenfumarat und Styrol wird ein echter Gleichgewichtszustand erreicht, ähnlich wie bei handelsüblichen Polyesterharzen, nicht dagegen bei dem Polymerisat aus Äthylenfumarat und Methacrylsäure-methylester.

Es wurde das Verhalten von Polyäthylenen (Moduln und mechanischer Verlustfaktor) bei sehr niedrigen Spannungen untersucht, und zwar von Alkathene 2 (spez. Gew. 0,9186), Alkathene H. D. (spez. Gew. 0,9352), Hostalen (0,9509), Marlex 50 (0,96678) und einem Versuchsmaterial mittlerer Dichte (0,9286). Das nicht-lineare Verhalten gibt sich dadurch kund, daß beim Auftragen des Logarithmus des Moduls über dem Logarithmus der Zeit eine Aufspaltung der Kurven in Kurvenscharen eintritt. Bei dem (unverzweigten) Material mit der höchsten Dichte (Marlex 50) weist der Verlustfaktor bei 0 °C kein Maximum auf; dieses tritt um so stärker in Erscheinung, je geringer der kristalline Anteil ist.

A. E. WOODWARD und J. A. SAUER, University Park/Pa.: *Dynamisch-mechanisches Verhalten teilweise kristalliner Polymerer.*

Untersucht wurde von Polyäthylen sowie verschiedenen durch Bestrahlung vernetzten Polyäthylenen, von Polytetrafluoräthylen, Nylon und einem in wesentlichen amorphen Polyamid, das durch Misch-Polykondensation erhalten worden war, der dynamische Elastizitätsmodul und die innere Reibung zwischen etwa -193 °C bis +277 °C, wobei eine Resonanzmethode im Bereich von etwa 100-1500 Hz benutzt wurde. Ferner wurde bei Polyäthylen, durch

Vortr. prüft, ob gemäß der Theorie von Ferry (siehe nächsten Vortrag) bei Naturkautschuk das dynamische Verhalten mit Hilfe einer Bezugstemperatur auch dann einheitlich dargestellt werden kann, wenn sehr hohe Dehnungen angewendet werden. Zwar wächst bei Dehnungen bis 600 % der dynamische Modul um zwei Größenordnungen und auch der Verlustfaktor ändert sich sehr erheblich (er geht bei 100 % Dehnung durch ein Maximum). Aus der Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors ergibt sich jedoch, daß die Einfließtemperatur (Glaspunkt) von der Dehnung wenig beeinflußt wird. Die Ferry'sche Berechnungsmethode ist auch bei hohen Dehnungen brauchbar. Die dynamischen Eigenschaften maß der Vortr. mit einer akustischen Methode (Schallwellenausbreitung).

A. R. PAYNE, Shawbury-Shrewsbury: *Das gleichartige Verhalten der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften hinsichtlich Temperatur- und Frequenzabhängigkeit bei GR-S-Kautschuk (Government Rubber-S.).*

Untersucht wurden vulkanisierter und nicht vulkanisierter GR-S-Kautschuk wie auch mit Ruß versetzte Vulkanisate; damit verglichen wurde Naturkautschuk. Entsprechend dem Vorgehen von Ferry und Mitarbeitern<sup>1)</sup> lassen sich die die Temperatur- bzw. Frequenzabhängigkeit der mechanischen und elektrischen Eigenschaften (z. B. des dynamischen Moduls oder des dielektrischen Verlustes) darstellenden Kurven bei allen untersuchten Materialien dadurch zur Dekoration bringen, daß eine geeignete Bezugstemperatur gewählt wird und man außerdem längs der log (Frequenz)-Achse eine Verschiebung mittels eines lediglich aus der Bezugstemperatur sich erreichenden Verschiebungsfaktors ausführt. Die Bezugstemperatur ist für mechanische und elektrische Messungen die gleiche, sie erweist sich als annähernd linear abhängig vom Gehalt an gebundenem Schwefel; sie liegt bei synthetischem Kautschuk höher als bei Naturkautschuk. [VB 39]

Material	CH <sub>2</sub> -Gruppen werden beweglich	Einfriertemperaturen °K			
		Molekellabschnitte im amorphen Anteil (nicht durch Wasserstoffbrücken gebunden) werden beweglich	Auch Verzweigungsstellen beweglich	Aufbrechen von Wasserstoffbrücken gibt weitere Beweglichkeit	Schmelzen knäuelung des kristallinen Anteils
Polyäthylen (ähnlich: Polymethylen, Niederdruck- u. verzweigtes Polyäthylen)	165	270			360
Bestrahl. v. Polyäthylen	verstärkt				schwächt
Bestrahl. v. verzweigtem Polyäthylen		verschiebt nach höheren Temp.			
Kristallines Polypropylen	fehlt	ähnlich wie Polyäthylen			ca. 360
Polytetrafluoräthylen	ca. 200			ca. 300, ca. 400	ca. 600
Nylon (ähnlich: teilweise kristalline Polyamide, amorphe Polyamide und Polymethacrylat)	170	250		365	540

Tabelle 1

Bestrahlung vernetztem Polyäthylen und Nylon vergleichsweise die Methode der magnetischen Kernresonanz herangezogen. Stets wurden mehrere Einfriertemperaturen beobachtet. Tabelle 1 gibt eine Übersicht.

## GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“

20. bis 23. April 1958 in Bad Nauheim

Die GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ hielt diese Tagung gemeinsam mit dem Fachausschuß „Physik der Hochpolymeren“ im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften ab.

Aus den Vorträgen:

H. HOPFF, Zürich: *Polyolefine.*

Die früher hergestellten Polyolefine, z. B. die Polymethylen aus Diazomethan oder durch Hydrierung mit Kohlenoxyd nach Pichler, sind zu niedrig-molekular, um als Kunststoffe Verwendung zu finden. Copolymeren des Äthylen mit andern polymerisationsfähigen Verbindungen sind erstmals von Mark und Ruppel beschrieben worden<sup>1)</sup>. Die ersten hochmolekularen und als Kunststoffe verwendbaren Polyäthylenen wurden von Fawcett und Mitarbeitern entwickelt<sup>2)</sup>, wobei Drucke über 500 atm bei 100-200 °C und Sauerstoff als Katalysator verwendet wurden. Dabei ist die

intermediäre Bildung eines Äthylenperoxyds anzunehmen, das die Reaktionskette auslöst. Schwierig ist die Abführung der hohen Polymerisationswärme. Hierzu hat sich ein Röhrenaggregat mit aufgeschweißtem Wassermantel, das in der BASF entwickelt wurde, bewährt.

Nach dem IR-Spektrum ist die Polyäthylenmolekeln verzweigt und enthält, je nach dem Molekulargewicht, eine wechselnde Zahl von CH<sub>3</sub>-Seitengruppen und Doppelbindungen. Ferner besitzt das Produkt einen verhältnismäßig hohen Grad von Kristallinität (60-70%). Von den chemischen Umsetzungen des Polyäthylen ist die Sulfochlorierung zu erwähnen, die ein kautschukartiges Produkt (Hypalon<sup>®</sup>) liefert. Die Oxydation mit Salpetersäure oder Ozon liefert Dicarbonsäuren und Oxysäuren. Durch Bestrahlung mit hochaktiven Strahlen läßt sich eine Vernetzung bewirken.

Die weitere Entwicklung der Äthylen-Polymerisation hat zu einer Reihe von Niederdruckverfahren geführt. In Gegenwart von Benzoylperoxyd und Methanol erhält man ein Polymerisat<sup>3)</sup> mit

<sup>1)</sup> Vgl. DRP. 650038 [1930].

<sup>2)</sup> EP. 471590, I.C.I. [1936].

<sup>3)</sup> DRP. 745425 [1939].

dem Mol.-Gew. 2000 bis 3000, das von der BASF als „Lupolen N“ in den Handel gebracht wurde. Es stellt ein Hartwachs ( $F_p$  105 bis 106 °C) dar. Auch die Emulsionspolymerisation ist von der BASF geschützt<sup>4)</sup>.

Eine neue Entwicklung leitete die ionisch-heterogene Polymerisation ein. Nach dem DRP. 874215 [1943] der BASF läßt sich Äthylen bei niedrigem Drucken durch Aluminiumchlorid unter Zusatz von Titan-tetrachlorid zu festen und flüssigen Produkten polymerisieren. Aber erst die Arbeiten von K. Ziegler, der eine Komplex-Verbindung aus Aluminiummethyl und Titan-tetrachlorid als Katalysator verwendete, lieferen die Grundlage für ein neues druckloses Verfahren, das sehr rasch technische Anwendung fand<sup>5)</sup>. Es liefert Polymerisate mit höherer Kristallinität und Dichte. Bei der Übertragung dieser Methode auf substituierte Olefine hat Natta<sup>6)</sup> die stereospezifischen Polymeren mit isotaktischer Struktur entwickelt und Produkte mit interessanten Eigenschaften erhalten, unter denen das Polypropylen bereits technische Bedeutung gewonnen hat. Durch Mischpolymerisation von Äthylen mit Propylen hat Natta neue Elastomere von vielversprechenden Eigenschaften bekommen.

Niederdruck-Polyäthylen sind auch von Phillips Petroleum mit Katalysatoren auf Basis von Chromoxyd-Aluminiumsilicat („Marlex 50“) und von der Standard Oil auf Basis von Molybdän-oxyd entwickelt worden.

Von den übrigen, technisch wichtigen Polyolefinen sind das Polyisobutylen und dessen Mischpolymerisate mit Isopren (Butyl-rubber) zu erwähnen.

A. SCHWARZ, Ludwigshafen/Rh.: *Polyäthylen*.

G. BIEBER, Höchst: *Über Polypropylen*.

Für den Verlauf der Polymerisation von Propylen wird ein Reaktionsmechanismus diskutiert, nach dem die reduzierte Nebengruppenverbindung (z. B.  $TiCl_3$ ) an der Polymerisationsreaktion beteiligt ist, jedoch aus der Reaktion im wesentlichen unverändert hervorgeht. Es wurden spezielle hochaktive stereospezifische Kontakte zur Erzeugung von isotaktischem Polypropylen entwickelt. Bei der Polymerisation von Propylen wurde der Einfluß der verschiedenen Variablen auf die Polymerisation und das Endprodukt untersucht. Bezüglich Monomerenkonzentration und Kontaktkonzentration ist die Polymerisationsgeschwindigkeit 1. Ordnung oder annähernd 1. Ordnung. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt im Laufe der Reaktion ab. Die Diffusion des Monomeren aus der Gasphase an den Kontakt ist von wesentlichem Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, wie Versuche bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten zeigen. Das Molekulargewicht nimmt bei gleichen Polymerisationszeiten zu mit der Monomerenkonzentration und der Rührgeschwindigkeit, es nimmt ab mit steigender Kontaktkonzentration. Das Molekulargewicht nimmt während der Polymerisation zu, wobei noch nicht bewiesen ist, ob an dieser Zunahme das Wachstum von langlebigen Makromolekellionen beteiligt ist. Für das Molekulargewicht scheinen zwei Faktoren wesentlich zu sein: 1. die Reaktion: Umsetzung Monomeres pro Kontakt, 2. eine temperaturabhängige Übertragungsreaktion.

Propylen kann nach dem sog. Eingasverfahren polymerisiert werden, mit und ohne Druck; es kann das ganze Monomere vorgelegt werden; es kann die Polymerisation im Block durchgeführt werden, wobei das Polymere aus dem Monomeren ausfällt, und es kann in der Gasphase (Wirbelschicht, Fließbettkontakt) polymerisiert werden. Für das Eingasverfahren wird das Schema einer kontinuierlichen Polymerisation und Aufarbeitung erläutert. Die dem Schema zu Grunde liegende Anlage wird im Palais de la Science in Brüssel vorgeführt.

Die Eigenschaften des Polypropylen werden beeinflußt durch Menge und Art des ataktischen Anteils und durch das Molekulargewicht.

E. K. OTT, Wilmington (Del., USA): *Hypalon®, chlorsulfonierte Polyäthylen*.

Hypalon ist ein Synthese-Kautschuk, der durch Sulfochlorierung von Polyäthylen erzeugt wird. Die Sulfonylchlorid-Gruppen, welche viel weniger zahlreich sind als die Chlor-Substituenten in der Hauptkette, dienen als reaktionsfähige Stellen für die Vernetzung. Die Vulkanisation kann auch über die Kettenchloratome ablaufen.

Die Struktur des chlorsulfonierte Polyäthylen, wie z. B. die Verteilung der Chlorid- und Sulfonyl-Gruppen und die Verzweigung der Kette, ist durch die strukturellen Eigenheiten des verwendeten Polyäthylen vorausbestimmt. Die Stellung der Chlor-Atome – primär, sekundär oder tertiär – kann entweder auf statische Art, die auf der Verzweigung der Polymerkette des zu-

grunde liegenden Polyäthylen beruht, oder durch kinetische Analyse berechnet werden. Die Chlorid- und Sulfonylchlorid-Gruppen finden sich am häufigsten an sekundären Kohlenstoffatomen.

Die Sulfonylchlorid-Gruppe zerstellt sich in Gegenwart von freien Radikalen. Sie reagiert mit einigen Metallocyden, Aminen und amid-artigen Verbindungen, ganz allgemein mit Stoffen, die mit Sulfonsäurechloriden Verbindungen eingehen. Die Gruppe hydrolysiert relativ leicht in Gegenwart von Wasser und Basen. Magnesia, Bleioxide und einige zwei- und mehrwertige Amine sind praktische Vulkanisationsmittel für Hypalon.

P. PIGANIOL, Paris: *Pfropfpolymerisate*.

Wenn man an einem echten Homopolymer Seitenketten verschiedener Natur befestigt, so erhält man Pfropf-Makromoleküle. Sie können rein chemisch oder radiochemisch erhalten werden. In diesem letzten Falle sind die Makromoleküle durch Strahlungen aller Art verwundet worden: es gibt also freie Radikale, die bei niedriger Temperatur stabil sind. Es genügt dann, die bestrahlten Proben in ein Monomeres einzutauchen, um die Pfropfungsreaktion ablaufen zu lassen. Auch kann man diese freien Radikale in Peroxyde überführen und die so gebildeten makromolekularen Peroxyde als Polymerisations-Initiatoren benutzen. Leichter ist es, das in einem Monomeren gequollene Polymere zu bestimmen.

Betrachten wir ein Produkt, welches N-Moleküle mit n-Pfropfreisern enthält. Die Zahl  $N_0$  der ungepfppten Moleküle ist durch

$$p(0) = \frac{N_0}{N} = e^{-n/N}$$

gegeben. So kann man, wenn man  $p(0)$  kennt (z. B. durch Fällungtitration), die Zahl bestimmen.

Pfropfpolymeren können sich in der ganzen Masse bilden oder nur an der Oberfläche liegen. Ganz entsprechende Eigenschaften zeigen die erhaltenen Produkte.

W. FRANKE, Hüls: *Über Polyisopren und Polybutadien*<sup>6a)</sup>.

Für elastische Werkstoffe ist der Naturkautschuk (Poly-1,4-cis-Kopf-Schwanz-Isopren) das maßgebliche Vorbild. Die synthetischen Arbeiten bis 1927 ergaben, daß Polyisopren-Vulkanisate denen aus Polybutadien nicht überlegen sind. Da Butadien technisch billiger herstellbar ist, wurden Zahlenbuna und Mischpolymerate aus Butadien mit Styrol und Acrylnitril zu Großprodukten. 1954/55 gelang die „stereospezifische“ Polymerisation des Isoprens in 1,4-cis bei Firestone mit Li (andere Alkalimetalle geben andere Strukturen) und mit Ziegler-Katalysatoren bei Goodrich, Goodyear, Aries und Phillips. Eigene Versuchsreihen zeigen, daß die 1,4-cis-Anordnung bei Isopren und Butadien bevorzugt gebildet wird, wenn mit einem Molverhältnis Al-organische Verbindung: Ti-halogenid größer als 1 und bei niedriger Temperatur polymerisiert wird. Der cis-Gehalt steigt, wenn man von  $TiCl_4$  zu  $TiBr_4$  und  $TiJ_4$  übergeht.

Wilke sowie Natta erhielten mit  $Ti(OR)_4 + AlEt_3$  Polyisopren-3,4 und Polybutadien-1,2.

Im Reifenversuch (Goodrich, Firestone) gaben Vulkanisate aus Polyisopren-1,4-cis im Vergleich zu Naturkautschuk 95% der Abriebfestigkeit und bessere Sauerstoff- und Rißbeständigkeit.

H. A. STUART, Mainz: *Kristallisationsbedingungen morphologischer Strukturen in Hochpolymeren*.

Eine Reihe von Beobachtungen, vor allem aus dem vergangenen Jahr, sind mit dem alten Modell vom kristallin-amorphen Gefüge in kristallisierenden Hochpolymeren nicht vereinbar.

Die von Keller sowie Fischer bei Niederdruck-Polyäthylen gefundenen Einkristalle in Lamellenform, wobei die Molekellketten senkrecht zur Lamelle stehen, sind von Fischer mittels Elektronenbeugung auch bei der orientierten Verwachsung von Polyäthylen auf Steinsalz gefunden worden. Bei 6-Nylon konnten zu Fibrillen entartete Lamellen nachgewiesen werden. Bei der mechanischen Zertrümmerung von dickeren Schmelzfilmen von Polyäthylen, Polyamiden und Polyurethan treten ebenfalls in kleinerem Umfang Lamellen mit senkrecht orientierten Ketten auf. Die Lamellen stellen also offenbar eine morphologische Grundform dar. Ihre Entstehungsmöglichkeiten wurden diskutiert. Elektronen- und lichtmikroskopische Untersuchungen der Kristallisation aus dem Glaszustande von Polyurethan und Terylen zeigen, daß auch hier weit unterhalb des Schmelzbereiches morphologische Formen entstehen. Besonders überraschend ist das Wachstum von großen Sphärolithen in Terylen bei 110 bis 120 °C, also nur etwa 30 °C oberhalb der Einfrühtemperatur. Untersuchungen der Röntgenkleinwinkelstreuung zeigen, daß zwischen den scharfen Interferenzen und der morphologischen Struktur sehr enge Beziehungen entstehen, die es ebenfalls nahelegen, die alten Vorstellungen vom kristallin-amorphen Gefüge aufzugeben bzw. zu revidieren.

<sup>4)</sup> DRP. 727960 [1938].

<sup>5)</sup> Vgl. diese Ztschr. 67, 33, 426, 541 [1955].

<sup>6)</sup> Vgl. diese Ztschr. 68, 393 [1956].

<sup>6a)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in Kautschuk u. Gummi.

**M. DOLE**, Evanston (Ill./USA): *Über thermodynamische Eigenschaften von Hochpolymeren in Abhängigkeit von ihrer Vorbehandlung aus Messungen ihrer spezifischen Wärmen.*

Die spezifische Wärme kristalliner Hochpolymerer bei Zimmertemperatur läßt sich qualitativ unter der Annahme verstehen, daß jedes Kettenatom zwei klassische Schwingungsfreiheitsgrade besitzt. Wegen des Fehlens genauer Daten über die Kompressibilität der meisten Hochpolymeren kann  $C_V$  nicht genau berechnet werden. Es wird gezeigt, daß im Hochpolymeren zwei Arten der Kristallisation vorkommen. Typ 1 entsteht unter Gleichgewichtsbedingungen, Typ 2 bei statistischer Kristallisation in starren amorphen Festkörpern. Der Schmelzpunkt von Kristallen des Typs 2 liegt im Falle des 80/20-Copolymeren aus Poly-(Glykolterephthalat/Sebacinat) um 30 °C oder 40 °C unter dem Gleichgewichtsschmelzpunkt. Dies ist wahrscheinlich auf die Kleinheit der entstehenden Kristalle zurückzuführen.

Die Glastemperatur (Einfriertemperatur),  $T_g$ , ist im Falle der Kristallisation nach Typ 2 gegenüber dem völlig amorphen 80/20 Copolymeren unverändert, liegt aber bei Kristallisation nach Typ 1 um 20 °C tiefer.  $T_g$  steigt durch Orientierung der Molekellketten,  $\Delta C_p/T$  wird kleiner. Man nimmt an, daß die beobachteten Werte von  $\Delta H$  beim Kaltverstreckungs- oder Orientierungsprozeß auf Änderungen in der Kristallinität zurückzuführen sind. Quervernetzungen und neue Bindungen über Endgruppen in  $\gamma$ -bestrahltem Polyäthylen hindern 25–30 Methylen-Gruppen pro Kette, die an einem Verzweigungspunkt anschließt, an der Kristallisation beim Abkühlen aus der Schmelze.

**H. THURN**, Ludwigshafen: *Abhängigkeit mechanischer und dielektrischer Relaxation von der Vorbehandlung.*

**F. SCHWARZL**, Delft: *Zur molekularen Theorie der linearen und nicht-linearen Relaxationserscheinungen.*

Als molekulares Modell für den Relaxationsvorgang wird die Bewegung eines Molekulkomplexes in einem Potentialfeld betrachtet, das aus zwei durch einen Berg getrennten Potentialmulden besteht. Der Platzwechsel wird mit Hilfe einer Diffusionsgleichung (Smoluchowski) beschrieben. Bei ausreichender Höhe des Potentialberges läßt sich die Diffusionsgleichung vereinfachen und auf die Gestalt der Reaktionsgleichung bringen:

$$\dot{n}_1(t) = \dot{n}_2(t) = K_1 n_1 - K_2 n_2$$

Hierin bedeuten  $n_1(t)$  und  $n_2(t)$  die Anzahl Moleküle, die sich in der Mulde 1 bzw. 2 befinden,  $K_1$  und  $K_2$  sind die beiden Reaktionskonstanten, die von der Form des Potentialberges und von der Höhe der angelegten mechanischen Spannung  $\sigma$  abhängig sind:

$$K_1 = K_1^0 \exp. (\sigma/\sigma_0) \quad K_2 = K_2^0 \exp(-\sigma/\sigma_0)$$

Die Reaktionskonstanten bei der Spannung Null,  $K_1^0$  und  $K_2^0$ , können direkt aus dem Potentialverlauf berechnet werden und sind einer anschaulichen Deutung mit Hilfe der Formeln der statistischen Thermodynamik zugänglich.  $\sigma_0$  ist eine positive Konstante von der Dimension einer Spannung und bestimmt die Linearitätsgrenze des Modells.

Für Spannungen  $\sigma < < \sigma_0$  ist das Relaxationsverhalten linear (Relaxationszeit unabhängig von der Höhe der Spannung, Enddeformation proportional der Spannung). Unter Spannungen der Größenordnung  $\sigma_0$  wird die Relaxationszeit mit steigender Spannung stark erniedrigt und die End-deformation strebt gegen einen Sättigungswert (nicht lineares Relaxationsverhalten).

Schließlich wird das Kriechverhalten eines einfachen Netzwerkes diskutiert. (Modelle in Serienschaltung, deren Aktivierungsenergien normal verteilt sind.) Dies ergibt einen Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der Dämpfungskurve und der Standardabweichung der Verteilungskurve der Aktivierungsenergien; die Temperaturabhängigkeit und die Spannungsabhängigkeit des Kriechverhaltens dieses Netzwerkes können auf einfache Weise beschrieben werden und sind im Einklang mit dem heutzutage bekannten experimentellen Material über das Kriechverhalten von Hochpolymeren.

**F. H. MÜLLER**, Marburg/Lahn: *Analyse von Zustandsänderungen aus kalorischen und mechanischen Untersuchungen des Deformationsvorganges.*

Das bei Hochpolymeren auffällige Phänomen der Ausbildung von Fließzonen bei der Verstreckung erwies sich als Folge örtlicher Temperatursteigerungen in den Fließzonen. Die notwendige Energie der Aufheizung wird der mechanischen Verstreckungsarbeit entnommen.

Die Bedeutung von Temperaturänderungen bei der Verformung für diesen extremen Fall veranlaßte den Aufbau eines Kalorimeters, in dem Wärmeeffekte und gleichzeitige Deformationsarbeiten bei Verformungen allgemein gemessen werden können. Die Meßergebnisse gestatten Aussagen über die Veränderung der Inneren

Energie des Materials während der Verformung und bei Hinzunahme von entsprechenden Messungen der spezifischen Wärme darüber hinausgehende weitere Schlüsse.

**A. LÖSCHE**, Leipzig: *Schlüsse auf Zustandsänderungen von Hochpolymeren aus Kerninduktionsuntersuchungen.*

Nach Behandlung der Ergebnisse der Theorie der 2. Momente von *Ramsay* und der Linienformen in Flüssigkeiten nach *Bloembergen* wurden zunächst am Kautschuk die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten diskutiert: Temperatureinflüsse, Auswirkung der Vulkanisation, durch Quellungen hervorgerufene Strukturänderungen, Einflüsse von Füllstoffen und Verstreckungen. Dabei zeigt sich, daß u. U. aus dem Verhalten der Signalformen Rückschlüsse auf Behinderungspotentiale, Orientierungsgrad usw. gezogen werden können.

Die Möglichkeit, über Koexistenz verschiedener Phasen, etwa im Polytetrafluoräthylen, zu entscheiden, wurde anschließend untersucht. Danach wurde über Untersuchungen an bestrahlten ( $\gamma$ -Strahlung) Polyamiden berichtet. Ein Vergleich mit veröffentlichten Daten von anderer Seite legt den Schluß nahe, daß nicht allein die Strahlendosis, sondern vor allem die Dosisleistung entscheidend für die Auswirkung auf die Stoffstruktur ist. An Epoxydharzen wurden die Polymerisationsvorgänge verfolgt; dabei konnten aus dem zeitlichen Verlauf der Linienbreitenänderungen Rückschlüsse auf den Polymerisationsprozeß gewonnen werden.

**S. SKRAUP**, Würzburg: *Neues zur Chemie der Vulkanisate*<sup>7)</sup>.

In der „1. Phase der Vulkanisation“ entstehen bei Einwirkung von Schwefel auf ein Äthylen  $R'-H$  als regelmäßig faßbare Produkte Oktasulfide  $R'-S_8-R$ , wobei  $R'$  ein  $\alpha$ -Alkenyl,  $R$  das um 2 H reichere gesättigte Alkyl bedeutet.

Je nach der Konstitution von  $R$  bzw.  $R'$  sind in diesen Oktasulfiden sechs bis sieben Schwefel-Atome „aktiv“, d. h. zur Bindung weiteren Äthylens befähigt, wobei letzte Ausnützungsstufe des Schwefels in Vulkanisaten gesättigte/ungesättigte Thioäther darstellen, deren Konstitution für eine Anzahl von Modellbeispielen durch Synthese gesichert wurde.

Aromatische Mercapto-Beschleuniger oder Thiurame katalysieren ausschließlich die erste Phase der Vulkanisation, wobei die Umsetzung primär gebildeter  $\alpha$ -Alkenylradikale mit dem Schwefel (zum Oktasulfid) in Konkurrenzreaktion zur Bildung von Arylthioäthern bzw. Dithiocarbaminsäureestern abläuft. In dieser Form können also Bestandteile der Beschleuniger in den Vulkanisaten erhalten bleiben; das thermische Verhalten gerade dieser Reaktionsprodukte verspricht Aufklärung über Depolymerisationen durch Renazit.

Eine charakteristische Alterungserscheinung der in den technischen Vulkanisaten vorliegenden gesättigt/ungesättigten Thioäther ist ihre Autoxydation zu gesättigt/ungesättigten Sulfoxiden. Für solche wurden zwei überraschend leicht verlaufende, in ihrem gegenseitigen Verhältnis stark konstitutionsabhängige thermische Veränderungen festgestellt: Einmal eine Disproportionierung in Sulfon und Thioäther, und zweitens – kautschuktechnisch bedeutsamer – eine irreversible Spaltung, bei der gesättigtes Disulfid neben einem Allylalkohol gebildet werden.

Die vom obigen Polysulfid-Typ wesentlich abweichende Konstitution der mit  $SCl_2$  oder durch Alkylierung von Alkalipolysulfid gewonnenen Vulkanisate soll in ihrer kautschuktechnischen Bedeutung besonders in Richtung auf das Regenerat-Problem untersucht werden.

**W. SCHEELE**, Hannover: *Zur Kinetik von Vulkanisationsreaktionen.*

Vortr. behandelte besonders den Einfluß der Konzentration des Thiuramdisulfides sowie des Zinkoxyd-Gehaltes auf die Kinetik der Thiuram-Vulkanisation. Die Untersuchungen ergaben, daß die Reaktion an der Oberfläche der Zinkoxyd-Kristalle einsetzt. Daraus wurde die Umsetzung der Thiuramdisulfide mit Metalloxyden näher untersucht, wobei sich herausstellte, daß Zinkoxyd und Thiuramdisulfid unabhängig von der Temperatur unter Bildung von 90 Mol % an Zinkdithiocarbaminat miteinander reagieren, während bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kautschuk nur Zweidrittel des Thiuramdisulfides in Dithiocarbaminat übergehen. Der Dithiocarbaminat-Ausfall wird mit der Vulkanisation in Zusammenhang gebracht. Quantitative Untersuchungen mit Wismutoxyd und Tellurioxyd führten zu keinem Dithiocarbaminat-Ausfall, und es findet auch keine Vulkanisation statt.

Bei der durch Thiuramdisulfid beschleunigten Vulkanisation mit Schwefel wird bei größerer Konzentration des Schwefels endlich ein Grenzwert von 90 Mol % an Dithiocarbaminat erreicht. Gleichzeitig nehmen die Geschwindigkeitskonstanten von Thiuram-Abnahme und Dithiocarbaminat-Zunahme zu.

<sup>7)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 360 [1952]; 66, 487 [1954].

Die Kinetik der durch Dithiocarbaminat beschleunigten Schwefel-Vulkanisation wurde eingehend erörtert und auf ihre Besonderheiten hingewiesen. Es wird gezeigt, daß diese Vulkanisationsreaktionen deutlich von der durch Thiuramdisulfid beschleunigten Schwefel-Vulkanisation unterschieden ist.

S. OLIVÉ und G. HENRICI-OLIVÉ, Zürich: *Styrol-Polymerisation bei hohen Umsätzen*.

Bei der radikalischen Polymerisation von Styrol bis zu hohen Umsätzen unter Bedingungen, bei denen kein *Trommsdorff*-Effekt auftritt, findet man, daß die Bruttogeschwindigkeit linear mit der Monomerkonzentration abnimmt, der Polymerisationsgrad hingegen stets zu hoch liegt. Es läßt sich zeigen, daß die Reaktion zwischen Initiatorradikal und fertiger Polymermoleköl für den Effekt verantwortlich ist, die als Übertragungsreaktion die Bruttogeschwindigkeit praktisch nicht verändert, jedoch zu Molekülen von vier kinetischen Kettenlängen führt.

Der Einfluß der anderen möglichen Übertragungsreaktion, nämlich zwischen wachsender Kette und fertiger Polymermoleköl (*self-branching*) liegt um mehr als eine Größenordnung tiefer und kann daher in erster Näherung vernachlässigt werden.

Verschiedene Ansätze werden untersucht, wobei sowohl die Monomerkonzentration als auch die Initiatorkonzentration variiert werden.

Um ein Maß für die Erhöhung des Polymerisationsgrades zu erhalten, wird  $\bar{P}_w$  (momentan) in Beziehung gesetzt zur momentanen kinetischen Kettenlänge ( $\bar{v}$ ). Es zeigt sich, daß diese relative Erhöhung des Polymerisationsgrades lediglich von der Konzentration des in der Reaktionslösung vorhandenen Polymeren, nicht aber von dessen Polymerisationsgrad und auch nicht von der Monomerkonzentration abhängt. Das Verhältnis von Wachstums- zu Übertragungsreaktion kann berechnet werden, indem man die Monomereinheiten (= Wachstumsschritte) summiert, die sich in  $(x + 1)$  Molekülen befinden.  $x$  ist hierbei die Zahl der unverzweigten Moleküle ( $\bar{P}_n = 2 \bar{v}$ ), auf die eine verzweigte Moleköl ( $\bar{P}_n = 3 \bar{v} + \bar{v}_0$ ) trifft.  $v_u$  ist dann = 1 zu setzen.  $x$  läßt sich berechnen mit Hilfe von  $\bar{P}_w$  (momentan) und  $\bar{v}$  (momentan).

Das kinetische Schema unter Berücksichtigung der Übertragungsreaktion verlangt lineare Abhängigkeit zwischen  $v_u/v_w$  und  $[I]^{\frac{1}{2}} \cdot [Pol] \cdot [M]^{-1}$ , was durch die Experimente bestätigt wird.

K. HAMANN und W. FUNKE, Stuttgart: *Untersuchungen über gehärtete Polyesterharze* (vorgetr. von W. Funke).

Durch quantitative analytische Abbaubersuche an gehärteten Polyesterharzen aus Fumarsäure/Adipinsäure/Butandiol-1,4-Polyester und Styrol wurde der Zusammenhang zwischen der Ausgangszusammensetzung der ungesättigten Polyesterharze an Monomereinheiten und dem Aufbau der bei der Härtung entstandenen Mischpolymerisate untersucht. Es bestehen zwischen der Zusammensetzung der gehärteten Polyesterharze einerseits und der Zusammensetzung der isolierten polymeren Hydrolyseprodukte sowie ihrer Ausbeute andererseits, relativ einfache Beziehungen<sup>8)</sup>. Diese Beziehungen erlauben eine Betrachtung der Grenzfälle für reines Monostyrol bzw. praktisch reinen ungesättigten Polyester als Ausgangsprodukt für die Härtungsreaktion. Ein Vergleich der extrapolierbaren Werte für Zusammensetzung und Ausbeute an polymeren Hydrolyseprodukten in Richtung auf diese Grenzfälle mit experimentell erhaltenen Ergebnissen zeigt, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten nur so lange gültig sind, als die Polyesterharze unter den gewählten Bedingungen noch vollständig durchgehärtet werden können. Dies ist über einen weiten Zusammensetzungsbereich auch der Fall. Bei Zusammensetzungen der Polyesterharze dicht vor diesen Grenzfällen sind die Voraussetzungen für eine zu vollständiger Vernetzung und damit zur Durchhärtung führende Mischpolymerisation nicht mehr gegeben. Für die Vernetzungsdichte von Polyesterharzen ist ein von der Zusammensetzung an Monomereinheiten abhängiges Maximum zu erwarten. Dieses Maximum konnte experimentell nachgewiesen werden. Unter der Annahme, daß einpolymerisierte Fumarsäure-Einheiten nach der Härtung hauptsächlich als Vernetzereinheiten vorliegen, kann geschlossen werden, daß Polyesterharze mit 30–40 Mol % Styrol (bezogen auf die Gesamtmenge an polymerisierbaren Monomereinheiten) am stärksten vernetzt sind. [VB 41]

<sup>8)</sup> Vgl. diese Ztschr. 70, 53 [1958].

## Ionenaustrauscher als Hilfsmittel für die chemische Industrie

Chemische Gesellschaft in der DDR, 24. und 25. April 1958 in Leipzig

### Selektivität

G. Dickel (München) erläuterte die Anwendung der Thermodynamik auf das Austauschgleichgewicht. Den richtigen Ausgangspunkt bildet hier das *Gibbs-Donnan*-Gleichgewicht in der Form, wie es von *Gregor*<sup>1)</sup> angewandt wurde. Vortr. schlug vor, an Stelle der Aktivitätskoeffizienten für die feste Phase die Wechselwirkungsenthalpie zwischen der *Coulombschen* Bindungsgesnergie und der Hydratationsenergie zu gebrauchen. Die freie Energie des Ionenaustausches, mittels der das Gleichgewicht berechnet werden kann, ist dann einfach durch die Summe von Quellungsenthalpie und der spezifischen Wechselwirkungsenthalpie gegeben. Es wurde gezeigt, wie man auf Grund von thermodynamischen Messungen die Wechselwirkungsenthalpie bestimmen kann. An Hand solcher Messungen kann man feststellen, daß bei einem Phenolsulfonsäureharz das Kation an der Sulfonsäure-Gruppe ionogen gebunden ist, gleichzeitig aber mit der phenolischen OH-Gruppe eine Wasserstoff-Brücke bildet.

D. Reichenberg (Teddington) befaßte sich mit der Selektivität der Ionenaustauscher vom praktischen Standpunkt aus. Auf Grund seiner Experimente wies er darauf hin, daß für die Selektivität in erster Linie der Aktivitätskoeffizient in der festen Phase maßgebend ist und daß der Vernetzungsdruck nur einen wesentlich geringeren Beitrag dazu leistet. Die Selektivität kommt grundsätzlich durch die rivalisierende Wirkung von Ionenaustauscher und Lösungsmittel zustande und kann durch komplexbildende Reagenzien erhöht werden. In besonderem Maße kann sie durch einen Wechsel des Lösungsmittels beeinflußt werden. Cyan-Komplexe, die stark am Ionenaustauscher adsorbiert werden und daher mit einer wäßrigen Lösung nur sehr schwer wieder entfernt werden können, werden bei der Anwendung organischer Lösungsmittel leicht austauschbar.

N. A. Ismailov behandelte die Adsorptionstechnologie. Soll ein Stoff, der in hoher Verdünnung und stark verunreinigt vorliegt, möglichst rein gewonnen werden, so muß zunächst bei der Austauscheradsorption Sorge dafür getragen werden, daß er stark adsorbiert wird. Bei der Desorption muß dieser Stoff aber wieder bevorzugt in das Lösungsmittel gehen. Dies kann man durch die

Wahl eines geeigneten Lösungsmittels erreichen, in besonderem Maße aber auch durch das Arbeiten in einem bestimmten pH-Bereich. Schwach saure Austauscher nehmen in einem alkalischen Lösungsmittel die Eigenschaften eines stark sauren Austauschers an und umgekehrt. Bei Beachtung dieser Gesichtspunkte ist es möglich, eine Substanz, die ursprünglich in einem Verhältnis 1:1000 in der Lösung vorliegt, bei der Austauscheradsorption auf 1:6 anzureichern und bei der darauffolgenden Desorption im Verhältnis 1:1 zu gewinnen.

Über Versuche mit einem Austauscher, in welchen Anthranilsäure einpolymerisiert ist, berichtete E. Jenkel (Aachen). Messungen der Leitfähigkeit an solchen Austauschern zeigen eine auffällige Anomalität, welche auftritt, wenn im Austauscher neben einem Schwermetall-Ion (Cu) ein Alkali-Ion enthalten ist. Trägt man die Leitfähigkeit als Funktion der prozentualen Beladung (Cu, Ba) auf, so durchläuft diese ein scharf ausgeprägtes Maximum. Das wird dadurch erklärt, daß das Schwermetall-Ion eine ausgesprochene Affinität zu den Ankergruppen des Austauschers aufweist und diese absättigt. Die Alkali-Ionen werden dadurch abgedrängt und geben als freie Ionen zu der hohen Leitfähigkeit Anlaß.

### Seltene Erden

Zur Auf trennung der Seltenen Erden hat zuerst *Speeding*<sup>2)</sup> komplexbildende Lösungsmittel verwendet. W. Noddack (Bamberg) benutzt als Komplexbildner Nitrilo-triessigsäure und befaßt sich in erster Linie mit der Auf trennung der schweren Erden. Dabei wurden in halbtechnischem Maßstabe in zwei Arbeitsgängen größere Mengen von Erden in hoher Reinheit dargestellt. Ausführlich wurde auch von J. Massone (Leipzig) über gleichlaufende Versuche berichtet. In Übereinstimmung mit den Noddackschen Arbeiten wurde festgestellt, daß der Trennfaktor am größten an den beiden Enden der Seltenen Erden-Reihe ist und somit die Trennung der in der Mitte stehenden Erden am schwierigsten.

### Katalyse

G. Naumann (Wolfen) gab einen allgemeinen Überblick über die Verwendung von Ionenaustauschern als Katalysatoren. Sie sind vorwiegend bei Prozessen brauchbar, die durch die Anwesenheit

<sup>1)</sup> H. P. Gregor, J. Amer. chem. Soc. 73, 642 [1951].

<sup>2)</sup> F. H. Speeding u. a., ebenda 69, 2777 [1947].

von  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen begünstigt werden. Dazu zählen vor allem die Ester-Bildung und die Verseifung, des weiteren Kondensationen aller Art, Anlagerungsreaktionen sowie hydrolytische Spaltungen. Der besondere Vorteil von Austauschern gegenüber freien Säuren oder Basen liegt in der milden und schonenden Behandlung des Reaktionsgutes, des weiteren aber darin, daß der Prozeß kontinuierlich möglich wird und eine gesonderte Abtrennung des Katalysators nicht erforderlich ist.

Einen besonders interessanten Einblick in den Reaktionsmechanismus brachten die Arbeiten von *F. Wolf* (Leipzig) zutage. Er untersuchte die Verseifung von Acetaten mit verschiedener Kettenlänge, nämlich Methyl-, Äthyl- und Butylacetat an F-, P-, KS- und Styrol-Austauschern. Von diesen hatten die ersten drei als Kondensationsprodukte die kleinste Porenweite, während der letztere, ein Polymerisationsprodukt, die größte Porenweite aufwies. Die Experimente zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei den engporigen Phenol-Austauschern größer ist, als bei dem weitporigen Styrol-Austauscher und ebenso die höheren Ester leichter verseift werden als die niederen. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Adsorption des betreffenden Esters am Austauscher ist. Diese wird einerseits durch die größer werdende Kettenlänge gefördert, andererseits aber wird die Adsorptionskraft des Austauschers offenbar durch die Anwesenheit von phenolischen OH-Gruppen verstärkt.

#### Struktur

*E. Espig* (Bitterfeld) hat ein Verfahren ausgearbeitet, das für solche Fälle geeignet ist, in denen die Porenweite nicht direkt ausgemessen werden kann. Man erzeugt im Inneren solcher Substanzen Kristallellchen stark adsorbierender Stoffe wie Bleisulfid oder Silberchromat, die sich dann im Elektronenmikroskop sehr gut nachweisen lassen. Ihre Größe liefert ein Maß für die Porenweite der untersuchten Substanz. *K. Gärtner* (Leipzig) untersuchte die Abhängigkeit der Oberflächengröße der durch Koagulation von Kieseläuren entstehenden Kieselgele. Er findet optimale Werte bei einem bestimmten  $pH$ -Wert und erklärt diese Erscheinung durch die Wachstumsbedingungen der Kettenmoleküle bei der Polykondensation.

#### Metallurgie

Nach einem einleitenden Referat von *S. Ziegenbalk* (Freiberg-Sa.), das einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der technischen Verwendung der Ionenaustauscher in der Metallurgie gab, folgten Einzelvorträge. *G. Lux* (Halle) zeigte, daß zur Entfernung von Kationen aus einer Lösung in vielen Fällen Anionenaustauscher geeignet sind, z. B. bei der Entfernung von Kupfer, Blei und Zink aus Lösungen, die gleichzeitig viel Natrium bzw. Calcium enthalten. Dabei nimmt die Sättigungskonzentration der Harze mit steigender Alkali- bzw. Erdalkali-Konzentration der zur Beladung verwendeten Lösung zu, und zwar im Falle des Kupfers und Zinks stärker als im Falle des Bleis, wodurch gleichzeitig eine Anreicherung der beiden ersten Komponenten eintritt. Auch die Wiedergewinnung von Silber aus verdünnten photographischen Fixierbadlösungen ist mit einem stark basischen Anionenaustauscher möglich (*J. Lindeman*).

#### Austauschermembranen

Ein neues Anwendungsgebiet für Austauschermembrane wurde in einem Vortrag von *E. Blasius* (Berlin) behandelt. Bekanntlich lassen sich mit Hilfe von Ionenaustauschern Salze konzentrieren oder in Säuren überführen. Bei schwer löslichen Salzen führt dies zu Komplikationen und hier zeigte der Vortragende, wie man mit Hilfe von Elektrodialysierzellen, die durch Austauschermembranen voneinander getrennt sind, zum Ziel kommen kann.

#### Verschiedenes

Daß Ionenaustauscher als Adsorbentien auch für allgemeine Reinigungszwecke eine wichtige Rolle spielen, ging aus der großen Anzahl der Referate hervor. Neben der Verwendung in der Zuckerindustrie (*J. Mikes, J. Stemberg*) wurde über die Möglichkeit der Reinigung von Milchsäure (*T. T. Rabek und W. Trochimczuk*) berichtet. Wie *Z. Blaskowska* und *W. Wisniewski* zeigten, können auch nichtwäßrige Lösungen gereinigt werden. Die als Verunreinigung im technischen Methanol enthaltenen Amine lassen sich durch Ionenaustauscher entfernen, wobei mit stark sauren Polystyrol-Austauschern die besten Erfolge erzielt werden.

Interessante Perspektiven ergeben sich durch die Möglichkeit der Racemat-Spaltung durch Ionenaustauscherharze mit eingebauten optisch aktiven Systemen von basischem oder saurem Charakter, worüber *T. J. Rabek* referierte. Es wurde nachgewiesen, daß das Spaltungsvermögen von der Asymmetrie der optisch aktiven Gruppe abhängt und um so größer ist, je größer der Drehwinkel ist. Andererseits geht aber auch die Spaltung um so leichter vor sich, je größer der Drehwinkel der einzelnen optischen

Antipoden ist. Schließlich wurde über die Trennung durch fokussierenden Ionenaustausch berichtet. Eine solche Fokussierung kommt dadurch zustande, daß in Kolonnenrichtung durch ein elektrisches Feld ein Konzentrationsgradient erzeugt wird. Dieselbe Wirkung soll nun, wie *K. Wetzel* berichtete, ein Temperaturgefälle haben und es wird erwartet, daß diese Methode eine Reihe von Vorteilen bietet. [VB 40]

### Arbeitsgemeinschaft technisch-wissenschaftlicher Bibliotheken

#### 24. bis 26. April in Kiel

##### Aus den Vorträgen:

*J. KRAUSE*, Braunschweig: *Die Sonderdrucksammlungen der kleineren und mittleren Fachbibliotheken*.

Sonderdruck- und Broschürensammlungen stellen einen für die gedachte Gruppe von Bibliotheken charakteristischen Typus der Literatursammlung dar, durch dessen Betreuung sich der Bibliothekar vor viele Probleme gestellt sieht. Dem Inhalt nach ist die hervorstechendste Besonderheit, daß sie durch den bibliographisch wohldefinierten Begriff des separaten Abdruckes wissenschaftlicher Arbeiten aus Zeitschriften und Sammelwerken nicht erschöpfend zu kennzeichnen sind. Sie enthalten neben wirklichen Sonderdrucken auch ganz andere bibliographische Einheiten, die aus technischen Gründen in ihnen mit abgelegt werden. Somit ergeben sich bestimmte Notwendigkeiten für die katalogmäßige Erschließung und die leihverkehrsmäßige Behandlung. Die in solchen Sammlungen liegenden Einzelhefte aus zeitschriftenähnlichen Publikationsreihen erscheinen in den Katalogen kleinerer Fachbibliotheken fast immer nur unter dem Namen des Verfassers. Es wurden auch die von vielen wissenschaftlichen Anstalten des In- und Auslandes herausgegebenen „Sonderabdruckreihen“ besprochen, mit denen sich schon *F. Model*<sup>1)</sup> ausführlich befaßt hat. Sonderdrucksammlungen enthalten z. T. äußerst seltenen, schwer zugängliches Schriftgut und bedürfen eben deshalb bevorzugter Pflege und sorgfältiger Erschließung. Geschulte Arbeitskräfte sind hier notwendig, um solche Sammlungen mehr noch als bisher zu einem wesentlichen Bestandteil des fachlichen Bibliothekswesens und zu einem wirklich brauchbaren Instrument der Forschung zu machen.

*G. REICHARDT*, Bad Godesberg: *Die Auswertung der technischen Literatur der Sowjetunion, ihre besonderen Schwierigkeiten und ihre Möglichkeiten*.

Die Schwierigkeiten liegen in der technischen Literatur selbst, die durch die letzten großen technischen Revolutionen unüberschaubar angewachsen ist, in der russischen Fachsprache und schließlich in der allgemeinen Situation der Literaturauswertung in der Bundesrepublik. Andere Länder haben diese Schwierigkeiten dadurch überwunden, daß sie die Sammlung, Erschließung, Übersetzung und den Nachweis der sowjetischen technischen Literatur zentralisiert haben.

In der Bundesrepublik blieb die Auswertung der Initiative der Industrie- und Instituts-Bibliotheken, der Technischen Verbände und den Redaktionen der technischen Zeitschriften überlassen. Wenn man die mehr als 1000 wissenschaftlich bedeutenden Zeitschriften der Sowjetunion für Naturwissenschaften und Technik und die mehr als 2000 Reihen der Forschungsarbeiten in Betracht zieht, so kann man diese Auswertung nur als einen Anfang bezeichnen.

Für die Beschaffung sowjetischer Literatur hat die Deutsche Forschungsgemeinschaft einen Beitrag geleistet, indem sie seit 1949, in verstärktem Maße seit 1954, im Rahmen ihres Beschaffungsprogrammes für ausländische Literatur sowjetische technische Literatur für die Bibliotheken der Technischen Hochschulen sowjetische chemische Literatur für die Universitätsbibliothek Göttingen, chemisch-technische Literatur für die Bibliothek der Technischen Hochschule Darmstadt besorgt. [VB 38]

### Physikalische Gesellschaft Hessen-Mittelrhein-Saar

#### 18. bis 20. April 1958 in Bad Nauheim

##### Aus den Vorträgen:

*E. VOGT* und *W. HENNING*, Marburg/L.: *Magnetisches Verhalten und Korngroße von hochdispersem Eisen und Kobalt in Quecksilber*.

Im frischen Zustand eines Fe- oder Co-Amalgams ist die Mehrzahl der im Hg suspendierten Körner so klein, daß sie sich „quasiparamagnetisch“ verhalten, da nach *Néel* die spontane Magnetisierung in den Körnern infolge thermischer Schwankungen keine stabile Orientierung hat, sondern schnell von einer zur anderen

<sup>1)</sup> Z. Bibliothekswesen Bibliographie 3, 101 [1956].

Vorzugsrichtung wechselt. Erst wenn durch Alterung die Korngröße wächst, werden diese thermischen Ummagnetisierungen gesperrt, und zwar bei einer für jedes Kornvolumen charakteristischen und mit dem Kornvolumen zunehmenden „Sperrtemperatur“. Für jeden Alterungszustand kann nach einer von *Weil* und *Gruner* angegebenen Methode aus der Temperaturabhängigkeit der Remanenz eine Korngrößenverteilungsfunktion ergeschlossen werden. So ergab sich z. B. der Volumanteil kleiner Körner unter 66 Å Kantenlänge bei einem frischen Fe-Amalgam zu mehr als 90 %, bei einem Co-Amalgam im frischen Zustand zu 76 %, im gealterten Zustand zu 22 %, wobei die Koerzitivkraft dieser Co-Amalgam-Probe von 44 auf 1200 Oe anstieg.

Für den frischen Zustand kann man auch aus der Anfangsuszeptibilität durch Anwendung der *Langevinischen* Theorie auf die quasiparamagnetischen Körner eine mittlere Kantenlänge (der für die Rechnung würfelförmig gedachten Körner) erschließen. Hieraus und aus der Konzentration konnte unter der naheliegenden Annahme einer *Gauss*-Verteilung gleichfalls eine Korngrößenverteilungsfunktion berechnet werden, die mit der nach der Remanenzmethode ermittelten gut übereinstimmt. Diese zweite Methode ist jedoch für gealterte Proben nicht anwendbar.

Bei diesen Methoden der „magnetischen Granulometrie“ wird freilich vorausgesetzt, daß die spontane Magnetisierung der kleinen Körner in ihrer Temperaturabhängigkeit gleich der des kompakten Stoffes gesetzt werden darf. Nach einer für dünne Schichten entwickelten und experimentell bestätigten Theorie von *Klein* und *Smith* ist jedoch im hochdispernen Zustand eine unvollständigere Spin-Ausrichtung zu erwarten. Daß sich bei den Amalgamen dieser Effekt dem *Néelschen* Ummagnetisierungsmechanismus überlagert, wurde aus gemessenen Magnetisierungskurven in starken Feldern und den daraus extrapolarisch gewonnenen Sättigungswerten nachgewiesen. Die anomal starke Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit steigender Temperatur im frischen Zustand konnte aus der Korngrößenverteilungsfunktion mit Hilfe der Theorie von *Klein* und *Smith* befriedigend gedeutet werden. Das Verhalten in dem Übergangsgebiet zwischen Ferro- und Paramagnetismus ist jedoch vorherrschend durch den *Néelschen* Ummagnetisierungsmechanismus bestimmt; insbes. ist die gegenüber dem kompakten Material stark erniedrigte Temperatur, bei der ein Amalgam seine Hystereseigenschaften vollständig verliert (ca. 400 °C für frisches Fe-Amalgam) der Sperrtemperatur der größten Körner zuzuschreiben und nicht einer Erniedrigung der Curie-Temperatur nach *Klein* und *Smith*.

**W. HAMPE**, Darmstadt: Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiliger Metallkolloide in großer Konzentration.

Auf Grund von experimentellen Aussagen über die Metallkonzentration, die Korngröße und Kornform und die optischen Eigenschaften dünner Schichten eines festen Kolloides Gold-SiO<sub>2</sub>, läßt sich der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge im sichtbaren Gebiet im Rahmen der Meßgenauigkeit durch Annahme einer Plasmasonanz der Leitungselektronen in den einzelnen Metallkugeln beschreiben. Diese Elektronen-Kollektivschwingung wird durch Leitfähigkeitsverluste infolge Beschränkung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen durch die Kugeldimensionen gedämpft.

In diese Beschreibung geht – abgesehen vom Gebiet der Band-Band-Absorption des massiven Goldes – die Brechzahl des massiven Materials nicht ein; der Verlauf von 2nk = f (λ) enthält als einzige charakteristische Materialkonstante des Goldes die Energie der *Fermi*-Grenze. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse nehmen etwa 30 % aller Leitungselektronen an der Plasmaschwingung teil. – Die Dielektrizitätskonstante der durchoxydierten SiO-Schicht errechnet sich zu 1,2 bis 1,3. [VB 47]

## GDCh-Ortsverband Hannover

am 20. Mai 1958

**W. FEITKNECHT**, Bern: Die Zusammensetzung und Struktur von Kristallverbindungen höherer Ordnung, erläutert am Beispiel der Hydroxydsalze.

Am Beispiel der Hydroxydsalze wurden gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung und Struktur und Beziehungen zwischen Struktur und Größe, Form und Elektronenkonfiguration der Ionen erörtert. Die Struktur sehr vieler dieser Verbindungen läßt sich auf den C-6-Typ zurückführen, wobei die folgenden vier Bauarten unterschieden werden können:

1. Einfachschichten-(EN-)Strukturen ( $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]_\infty \text{N}$ )
2. Raumgitter-(G-)Strukturen ( $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]_\infty \text{G}$ )
3. Doppelschichten-(DN-)Strukturen ( $[\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{Zn}_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]_\infty \text{N}$ )
4. Ketten-(K-)Strukturen ( $[\text{Mg}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]_\infty \text{K}$ )

Bei gleicher Bauart ist bei sehr verschiedenem Anion das Verhältnis  $\text{OH}^- : \text{X}^-$  gleich, wenn sich das Gitter dem Raumbedarf des Anions anpassen kann, was bei Schichtengittern durch Änderung des Schichtenabstandes möglich ist.

Beispiel:  $[\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{X}]_\infty \text{N}$ ,  $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+} \dots$   
 $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_3^-, \text{S}_2\text{O}_6^{2-}, \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2^-$ ;

Schichtenabstand zwischen 5,73 und 11,3 Å.

Die meisten Salze  $\text{MeX}_2$  geben mehrere Hydroxydsalze mit verschiedenem Verhältnis  $\text{OH}^- : \text{X}^-$ . Sie können die gleiche Bauart besitzen, dabei ist das Verhältnis  $\text{OH}^- : \text{X}^-$  bestimmt durch die Anpassungsfähigkeit des Gitters und den Raumbedarf des Anions (Beispiele: Zinkhydroxydehromate und -flavianate). Es können aber auch verschiedene Bauarten auftreten (Beispiele: Hydroxychloride von Ni mit EN-, G-, DN- und K-, von Co mit EN-, G- und DN- und von Zn mit EN- und DN-Strukturen).

Bei jedem Anion ist ein Hydroxydsalz besonders beständig. Besitzt dieses eine EN-Struktur, so ist seine Zusammensetzung durch die Raumbeanspruchung und die Wertigkeit des Anions bestimmt. (Beispiele:  $\text{Me}(\text{OH})\text{N}_3$ ;  $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{XO}_3$ ;  $\text{Cu}_3(\text{OH})_5\text{ClO}_4$ ;  $\text{Me}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Zn}_7(\text{OH})_{10}(\text{CrO}_4)_2$ ). [VB 49]

## GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 18. Juni 1958

**K. HAFNER**, Marburg/L.: Neuere Untersuchungen über Azulene<sup>1</sup>.

Neben einem Überblick über die bisherigen Ergebnisse<sup>2</sup>) wurden in neuer Zeit gefundene Reaktionen von Azulenen besprochen.

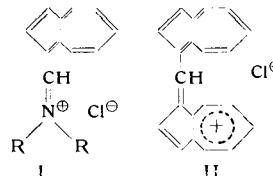
Durch Umsetzung von Nitronium-fluoroborat und Nitrosyl-fluoroborat mit Azulenon konnten 1-Nitro- und 1-Nitroso-azulenium-fluoroborate erhalten werden. Letztere entstehen besonders leicht als Chloride auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Azulene in Aceton-Wasser in 90–95 proz. Ausbeute. Durch vorsichtige alkalische Hydrolyse dieser Azulenium-Salze wurden 1-Nitro- und 1-Nitroso-azulene dargestellt.

In Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{SnCl}_4$  reagieren Azulene mit Phosgen unter Bildung von 1,1'-Diazulyl-ketonen, mit Bromcyan entstehen 1-Azulyl-nitrile.

Die durch Bromierung von Azulenon mit Bromsuccinimid gut erhaltlichen, nicht sehr stabilen 1-Brom-azulene setzen sich mit aktiviertem Magnesium unter Bildung von Grignard-Verbindungen um. Es wurde so das 4,6,8-Trimethyl-azulen-1-magnesiumbromid hergestellt. Diese erste Grignard-Verbindung eines Azulens läßt sich in zahlreiche neue Azulen-Derivate überführen.

So wie N,N-disubstituierte Formamide mit Azulenon in Gegenwart von  $\text{POCl}_3$  stabile Immoniumsalze vom Typ I liefern, die durch alkalische Hydrolyse in Azulen-aldehyde-1 übergehen<sup>3</sup>), führt die Umsetzung von Azulen-aldehyden-1 mit Azulenon und  $\text{POCl}_3$  zu Polymethin-Farbstoffen (ohne Heteroatom) II. Diese reagieren z. B. mit Natrium-alkoholat, Aminen oder Alkalicyaniden unter Bildung nicht sehr stabiler 1,1'-Diazulyl-methyl-äther-, -amine bzw. -nitrile.

Die durch elektrophile Substitution leicht zugänglichen in 1- oder 3-Stellung substituierten Azulen-Derivate gleichen in ihren chemischen Eigenschaften weitgehend den in o- oder p-Stellung entspr. substituierten N,N-Dialkylanilinen bzw. noch besser den in 2- oder 3-Stellung gleichartig substituierten Indolen. [VB 59]

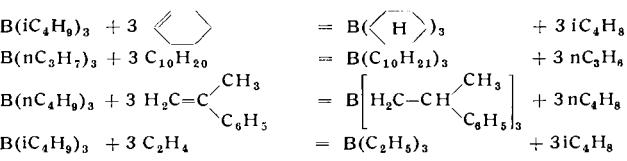


## Anorganisch-chemisches Kolloquium Aachen

am 20. Mai 1958

**R. KÖSTER**, Mülheim/Ruhr: Neuere Ergebnisse aus der Chemie der Bor-Kohlenstoff- und der Bor-Wasserstoff-Verbindungen.

Bortrialkyle reagieren mit Olefinen ab etwa 120 °C unter Austausch der Alkylgruppen (Verdrängungsreaktion<sup>4</sup>):



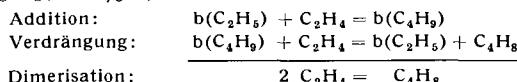
<sup>1)</sup> Aus Vorträgen in Leverkusen-Bayerwerk, Bonn und Elberfeld.

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 70, [1958] (im Druck).

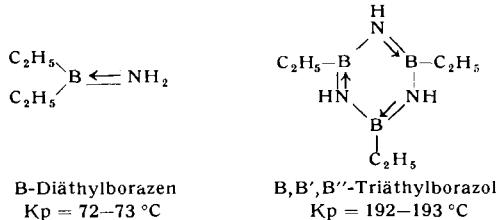
<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 69, 533 [1957].

<sup>4)</sup> R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956]; Österr. Chemiker-Ztg. 57, 136 [1956].

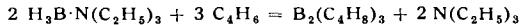
Die Anlagerung der Bor-Kohlenstoff-Bindung an die olefinische Doppelbindung verläuft wesentlich langsamer als die der Aluminium-Kohlenstoffbindung<sup>5)</sup>. Oberhalb 200 °C wird z. B. Äthylen in Anwesenheit von Bortriäthyl dimerisiert (Addition und Verdrängung;  $b = 1/3$  B):



Alkyldiborane<sup>4, 6)</sup>  $\text{B}_2\text{H}_{6-x}\text{R}_x$ , deren IR-Spektren diskutiert wurden, sind Zwischenprodukte bei der Reaktion von B-Alkylborazanen  $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}_3$  mit Wasserstoff unter Druck. Um 200 °C bilden sich Borazene und Borazole in hoher Ausbeute wie z. B.:

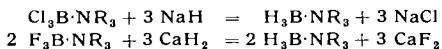


Die Reaktion von N-Triäthylborazan mit Butadien<sup>7)</sup> ergibt nach



eine farblose Flüssigkeit, die sich trotz ihres hohen Siedepunkts wegen des hohen Borgehalts spontan an der Luft entzündet. Zwei mögliche Strukturformeln für dieses Boralkyl wurden diskutiert.

Die Herstellung der zur Diborangewinnung gut geeigneten N-Trialkylborazane<sup>8)</sup> gelingt auch aus B-Halogen-N-triethyl-borazanen und Metallhydriden nach z. B.:



Mit Hilfe der N-Trialkylborazane als Zwischenprodukte ergibt sich dadurch ein Syntheseweg für Diboran z. B. nach der Brutto-gleichung:  $3 \text{CaH}_2 + 2 \text{BF}_3 = \text{B}_2\text{H}_6 + 3 \text{CaF}_2$

[VB 48]

### GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“

28. bis 30. April 1958 in Saarbrücken

Aus den Vorträgen:

**F. KIERMEIER**, Weihenstephan: Überzüge bei Lebensmitteln.

Auf keinem anderen Gebiet der Lebensmitteltechnologie ist die Anwendung von Kunststoffen so lückenlos möglich wie in der Milchwirtschaft („Kunststoffkette“). Wenn auch schon während des Krieges für die Lagerhaltung von Wurst, Eiern, Brot und Citrusfrüchten Kunststoffüberzüge entwickelt worden sind, so wer-

<sup>5)</sup> K. Ziegler, diese Ztschr. 68, 725 [1956].

<sup>6)</sup> R. Köster, ebenda 69, 94 [1957].

<sup>7)</sup> Vgl. R. Köster, ebenda 69, 684 [1957].

<sup>8)</sup> R. Köster u. K. Ziegler, ebenda 69, 94 [1957].

den diese nunmehr in verstärktem Umfang besonders für Käse entwickelt und angewandt. Von einem solchen Überzug muß auf Grund der lebensmittelgesetzlichen Bestimmungen verlangt werden: 1. daß der Käsetyp dadurch nicht beeinflußt wird, 2. daß der Überzug physiologisch unbedenklich ist, 3. daß er geruchlich und geschmacklich indifferent ist, 4. daß er keine Stoffe an den Käse abgibt.

Diese Forderungen werden von den verschiedenen Produkten des Handels nicht immer erfüllt, wie sich aus den Untersuchungen solcher Überzugsmassen und der damit behandelten Käse ergeben hat.

**K. HEINTZE**, Karlsruhe: Veränderungen des Reduktionswertes bei Konserven, die Anthocyane enthalten. Eine neue Art von Reduktionen.

Viele organische Verbindungen, die man unter dem Sammelbegriff „Reduktone“ zusammenfaßt, entfärben gleich Ascorbinsäure 2,6-Dichlor-phenol-indophenol. Vortr. fand in gelagerten Obst- und Gemüseprodukten (z. B. Gefrierobst, hitzesterilisierten Konserven, Marmelade usw.) nach bestimmten Lagerzeiten bei der Vitamin-C-Titration ein starkes Ansteigen des Reduktionswertes. Typisch war, daß der Anstieg nur bei stark gefärbten anthocyan-haltigen Obst- und Gemüseprodukten auftrat. Anscheinend treten hier während der Lagerung Umwandlungen ein, die zu Stoffen führen, die Tillmans-Reagens unter den Bedingungen der Vitamin-C-Bestimmung entfärben und daher fälschlich einen zu hohen Vitamin-C-Gehalt vortäuschen. Es konnten zwei mögliche Umwandlerwege der Anthocyan-Moleküle aufgezeigt werden.

**H. LÜCK**, München: Sauerstoff-Konservierung der Milch.

Alle Formen des Sauerstoffs besitzen je nach Konzentration bzw. Druck eine keimhemmende, also konservierende Wirkung. Ab 8-10 atü O<sub>2</sub> wird das Wachstum der meisten Mikroorganismen gehemmt. Die Wirkung ist stark vom Nährboden (Schutzstoffe), von der Temperatur und von der Keimzahl abhängig. Die Hemmung beruht auf einer z. T. irreversiblen Schädigung wichtiger Zellenzyme (Redoxsysteme). Die Sauerstoff-Konservierung der Milch hat schon einmal kurze Zeit praktische Bedeutung erlangt (Verfahren von Hofius und Richter); gegenwärtig besteht Interesse an folgenden Verfahren:

1. Waschen von Milch und Sahne mit O<sub>2</sub> (nach Wiser). Das Verfahren bewirkt (neben einer geringfügigen Haltbarkeitsverlängerung) vor allem eine Geschmacksverbesserung durch Beseitigung des Futter- oder Kochgeschmackes.

2. Haltbarkeitsverlängerung von pasteurisierter Trinkmilch in Flaschen unter 8 atü O<sub>2</sub> (Haltbarkeitsverlängerung bei 20 °C ca. 30-40 h).

3. Herstellung einer Dauermilch unter O<sub>2</sub>-Druck (nach Wiser); Schockerhitzung der Milch auf 130 °C vor Sauerstoff-Behandlung, Rückkühlen und erneutes Pasteurisieren in Flaschen auf 85 °C unter O<sub>2</sub>-Druck, Haltbarkeit der Milch ca. 2 Monate.

Bei den Verfahren 1. und 2. nimmt der Gehalt der Milchproteine an Sulfhydryl-Gruppen durch O<sub>2</sub> nicht mehr ab als durch reine Hitzeeinwirkung. Ebenso werden Butterfett sowie die Vitamine A, D, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und β-Carotin nicht merklich geschädigt. Ascorbinsäure wird teilweise zerstört, zum Teil zu Dehydroascorbinsäure oxydiert.

[VB 50]

## Rundschau

**Transcalifornium-Elemente.** G. T. Seaborg berichtete über den Stand der Forschungen auf dem Gebiet der künstlichen Elemente 99-102. Die Elemente 99 und 100, Einsteinium bzw. Fermium, wurden im Anschluß an die 1952 im Pazifik ausgeführte thermonukleare Explosion „Mike“ unter den Reaktionsprodukten entdeckt und durch Ionenaustauschchromatographie auf Grund ihrer Ähnlichkeit mit den Lanthaniden-Elementen Holmium und Erbium identifiziert. Isotope der beiden Elemente werden heute durch Neutronenbestrahlung von Plutonium und anderen Elementen im Materialprüfungsreaktor in Arco, Idaho, gewonnen. – Das Element 101, Mendelevium, wurde entdeckt als Umwandlungsprodukt einer unwägbaren Menge von <sup>253</sup>E, die mit Helium-Ionen bombardiert wurde. Die Identifizierung auf Grund der Ähnlichkeit mit Thulium gelang trotz der Tatsache, daß nur 1 Atom pro Experiment erzeugt wurde. Hinweise auf die Erzeugung eines Isotops des Elements 102 wurden kürzlich von schwedischen, englischen und amerikanischen Forschern erbracht. – Sollte es gelingen, auch das Element 103 (Eka-lutetium) künstlich darzustellen, so wäre damit die Actiniden-Reihe des Periodensystems vollständig. Seaborg erwartet, daß die darauf folgenden Elemente

104, 105, 106 usw. Homologe des Hafniums, Tantals, Wolframs usw. sein werden und hält es für möglich, daß einige davon durch Beschleuniger geeigneter Elemente mit schweren Ionen erhalten werden können. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). – Bae.

(Rd 186)

**Berkelium**, das Element 97, wurde im Radiation Laboratory in Berkeley erstmalig in „makroskopischer“ Menge dargestellt. B. B. Cunningham und S. G. Thompson erhielten 0,6 µg des Chlorids von <sup>249</sup>Bk in reinem Zustand und untersuchten einige seiner physikochemischen Eigenschaften. Die wäßrige Lösung zeigt keine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums. Magnetische Messungen an einer 0,3-µg-Probe ergaben starken Paramagnetismus und deutliche Abweichung sowohl vom Curieschen wie vom Curie-Weisschen Gesetz. Die magnetischen Eigenschaften stehen in Übereinstimmung mit der Stellung des Berkeliums im Periodensystem als Actinidenhomologes der Seltenen Erde Terbium. Das Redoxpotential des Systems  $\text{Bk}^{3+} = \text{Bk}^{4+} + e^-$  ist  $-1,7$  Volt und positiver als die entsprechenden Potentiale der Nachbarelemente Curium (Element 96) und Californium (Element 98). Das Verhal-