

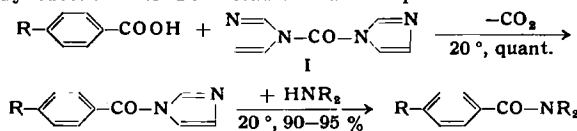
GDCh-Ortsverband Frankfurt/Main

am 18. Dezember 1958

H. A. STAAB, Heidelberg: Über reaktionsfähige heterocyclische Säureamide.

Für eine Reihe p-substituierter Benzoyl-imidazole wurde die Neutralhydrolyse für einen größeren Temperaturbereich spektral-photometrisch untersucht. Die Aktivierungsentropien bzw. die log A-Werte der Arrhenius-Gleichung sind hier selbst bei strukturell sehr eng verwandten Imidazoliden keineswegs konstant, sondern es besteht eine angenähert lineare Proportionalität zwischen den Aktivierungsenergien und den log A-Werten. Dieser Befund wurde im Hinblick auf die weitgehend übliche Interpretation der sog. Hammett-Gleichung diskutiert¹⁾.

Zur Darstellung der Imidazolidine p-substituierter Benzoesäuren läßt sich die Umsetzung der entspr. Benzoesäuren mit dem aus Phosgen und Imidazol sehr leicht zugänglichen N,N'-Carbonyldiimidazol (I) in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur verwenden, wobei unter heftiger CO₂-Entwicklung die gewünschten Imidazolidine in wenigen Minuten praktisch quantitativ entstehen. Dieses Verfahren hat zur Darstellung von Imidazolidinen schwer zugänglicher Carbonsäuren den Vorteil, daß der Umweg über die Säurechloride vermieden wird. Aus dem gleichen Grunde kann die Umsetzung der Carbonsäuren mit I als sehr einfaches und allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Amidinen aus den freien Carbonsäuren präparatives Interesse haben: Man wartet nach der Zugabe von I zu der Lösung der freien Carbonsäure in Tetrahydrofuran die Beendigung der CO₂-Entwicklung ab und setzt dann ohne Isolierung des Imidazolidins das entspr. Amin in äquimolarem Verhältnis zu. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden so z. B. die Anilide und Diäthylamide p-alkyl-substituierter Benzoesäuren nahezu quantitativ erhalten.



Bei dieser Reaktion entstehen 2 Mol Imidazol, das abgetrennt und erneut zur Darstellung von I benutzt werden kann.

Die Dissoziation des Imidazol-N-carbonsäureanilids (II) und des Benzimidazol-N-carbonsäureanilids (III) in Phenylisocyanat und Imidazol bzw. Benzimidazol²⁾ wurde IR-spektroskopisch untersucht, indem in Abhängigkeit von der Temperatur die Flächenintegrale der Phenylisocyanat-Bande bei 2250 cm⁻¹ bestimmt wurden. Der Vergleich mit Eichlösungen von Phenylisocyanat ergab, daß in Chloroform-Lösungen bei 20 °C II zu 16,1% und III zu 14,0% dissoziiert sind; bei 45 °C beträgt der Dissoziationsgrad von II schon 36,6%, bei 50 °C derjenige von III 36,8%. Die Dissoziationswärmen liegen bei 14 kcal/Mol. Die Dissoziations-tendenz anderer heterocyclischer N-Carbonsäureamide wurde IR-spektroskopisch untersucht und im Zusammenhang mit der Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Amino- und Hydroxy-Verbindungen diskutiert.

Stellungsisomeren und Acyl-Umlagerungen wurden bei den N-Acyl-Derivaten des 3-Amino-triazols beobachtet. Die 1-Acyl-Derivate des 3-Aminotriazols zeigen die typische Reaktivität und die kurzweilige Carbonyl-Bande der reaktionsfähigen heterocyclischen Säureamide. Sie lagern sich bei höherer Temperatur in die 3-Acylamino-triazole um, die auch bei der Hydrolyse der Di-acyl-Derivate des 3-Amino-triazols mit Wasser bei Zimmertemperatur entstehen.

Synthese und Eigenschaften des N,N'-Carbonyl-di-(3,5-dimethyl-pyrazols) und einiger N-Acyl-Derivate der Pyrazol-Reihe wurden angegeben. Hydrolysen und Aminolysen verlaufen bei den Pyrazolidinen um 2 bis 3 Zehnerpotenzen langsamer als bei den entspr. Imidazolidinen und Triazolidinen. [VB 152]

GDCh-Ortsverband Tübingen

am 12. Dezember 1958

W. SCHLENK, Ludwigshafen: Neuere Ergebnisse aus dem Gebiet der Einschlußverbindungen.

Die Einschlußverbindungen des Tri-ortho-thymotids³⁾ sind ein interessantes Beispiel dafür, daß manche Substanzen nicht nur ein, sondern zwei oder mehr strukturell verschiedene Ein-

¹⁾ Vgl. auch H. A. Staab, W. Otting u. A. Ueberle, Z. Elektrochem. 61, 1000 [1957].

²⁾ H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 83 [1957]; H. A. Staab u. G. Seel, ebenda 672, 187 [1958].

³⁾ D. Lawton u. H. M. Powell, J. chem. Soc. [London] 1958, 2339.

schlußgitter zu bilden vermögen, je nach der Gestalt der Gastmoleküle, die für den Einschluß dargeboten werden. Mit Molekülen, deren gestreckte Länge 9,5 Å oder weniger beträgt, z. B. Alkoholen bis n-Amylalkohol, bildet Tri-ortho-thymotid Einschlußverbindungen vom Käfigtyp (*clathrate compounds*). Zusammensetzung stets 2 Moleküle Tri-ortho-thymotid: 1 Gastmolekül. Mit längeren Molekülen dagegen entstehen Kanal-Einschlußverbindungen. Hier hängt das Molverhältnis Wirt: Gast von der Länge der Gastmoleküle ab. Auch bei den Harnstoff-Einschlußverbindungen gibt es außer der hexagonalen Gitterstruktur noch weitere Strukturmöglichkeiten⁴⁾.

Auf dem Gebiet der Cyclodextrin-Addukte ist besonders die Frage interessant, ob hier Einschlußprodukte auch in Lösung angenommen werden dürfen. Ein Versuch⁵⁾ zur Führung eines strikten Beweises ist fehlgeschlagen, doch haben sich die Kenntnisse über Wechselwirkungen zwischen Cyclodextrin und potentiellen Gastmolekülen in Lösung so erweitert, daß man heute die Existenz von Cyclodextrin-Einschlußverbindungen in Lösung für sehr wahrscheinlich halten darf.

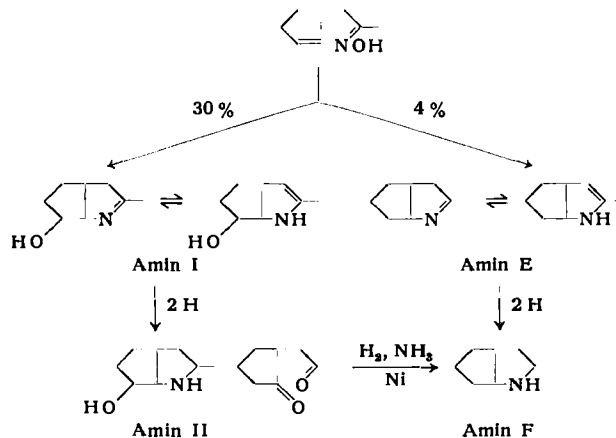
Auf dem Gebiet der Harnstoff-Einschlußreaktionen ist die technische Entwicklung weiter vorangetrieben⁶⁾ und die Mannigfaltigkeit der Anwendungsmöglichkeiten zur präparativen Trennung und zur analytischen Untersuchung von Gemischen sowie zur Reingewinnung von Substanzen in zahllosen Arbeiten weiter studiert worden. Es wurde auch eine neue Verfahrensweise zur Trennung von Racematen mittels Harnstoff gefunden⁷⁾: sie kann als „stereospezifischer Molekülaustausch“ bezeichnet werden und besteht darin, daß aus kristallisierten Harnstoff-Einschlußverbindungen die vorhandenen Gastmoleküle durch die Moleküle eines racemischen Gemisches verdrängt werden. Je nachdem, welche Spiegelbildform des Einschlußgitters dem Racemat dargeboten wird, wandert bevorzugt der eine oder der andere Antipode in das Einschlußgitter ein. [VB 155]

GDCh-Ortsverband Marl

am 10. Dezember 1958

T. H. WAGNER-JAUREGG, Zofingen (Schweiz): Neue bicyclische Pyrrolin-Derivate.

Die Behandlung des Δ²-Cyclopentenyl-acetonoxims mit Zinkstaub in Eisessig ergab mit ca. 30% Ausbeute eine bei 75 °C schmelzende, mit dem Ausgangsmaterial isomere Base (Amin I), neben wenig Amin E⁸⁾. Beide Substanzen lassen sich zu den Dihydro-Verbindungen reduzieren. Die Struktur-Aufklärung ergab:



Das Amin F konnte auch aus 1-Acetoncyclopentan-2-on, und NH₃ in Gegenwart von Wasserstoff und Raney-Nickel⁹⁾ synthetisiert werden (siehe Schema).

Die Molrefraktion des Amins I und des Amins E ist etwa 1,0 bzw. 0,6 tiefer als für die Formel mit Äthyl-Bindung berechnet. Deshalb wurde zunächst für das Amin E die Struktur eines tricyclischen primären Amins angenommen⁸⁾. Diese Annahme erwies sich als irrig¹⁰⁾. Auch andere Δ¹- bzw. Δ²-Pyrroline zeigen zu

⁴⁾ C. Hermann, diese Ztschr. 69, 544 [1957]; Dissert. J. Otto, Marburg, 1957; F. Laves u. Mitarbb., Publikation in Vorbereitung.

⁵⁾ A. Lühringhaus, F. Cramer u. H. Prinzbach, diese Ztschr. 69, 137 [1957].

⁶⁾ A. Hoppe, Erdöl u. Kohle 71, 618 [1958].

⁷⁾ W. Schlenk jr., Publikation in Vorbereitung.

⁸⁾ R. Griot u. Th. Wagner-Jauregg, Helv. chim. Acta 41, 867 [1958].

⁹⁾ R. Griot, ebenda, im Druck.

¹⁰⁾ R. Griot u. Th. Wagner-Jauregg, ebenda, im Druck.

tiefe Werte der Molekularrefraktion. Die Reaktion mit HNO_3 unter Entwicklung von 1 Mol N_2 erklärt sich durch hydrolytische Aufspaltung des Pyrrolin-Ringes. Auch bei der N-Acylierung (z. B. Tosylierung oder Acetylierung) kann Ringsprengung eintreten. Amin I gibt bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung nur ein, Amin E überhaupt kein aktives H-Atom, in Übereinstimmung mit der Δ^1 -Pyrrolin-Formel und der gleichen Feststellung an ähnlich gebauten Verbindungen¹¹).

Das N-methylierte Derivat desamins E besitzt die für Enamine charakteristische Doppelbindungs-IR-Bande bei 1640 cm^{-1} , die sich bei Salzbildung (Perchlorat und Pikrat) nach 1675 cm^{-1} verschiebt; beim N-methylierten Derivat desamins F fehlt diese Bande. Das Maximum der UV-Absorption verschiebt sich bei Übergang von der gesättigten zur ungesättigten Verbindung von $211\text{ m}\mu$ nach $236\text{ m}\mu$, die Basizität von $\text{pK}' = 10,1$ nach $\text{pK}' = 11,9$ entsprechend den bei tert. Enaminen und ihren Hydrierungsprodukten festgestellten Unterschieden^{12, 13}).

Das N-Methyl-Derivat desamins II übt an weißen Mäusen eine deutliche Schutzwirkung gegen die tödliche sowie verschiedene pharmakologische Wirkungen des Nicotins aus (Versuche von Dr. W. Surber). Dieser Antagonismus beruht möglicherweise auf einer Blockierung der Nicotin-Rezeptoren infolge chemischer Verwandtschaft beider Substanzen (N-Methylpyrrolidin-Derivate).

[VB 153]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 9. Dezember 1958

CARL WAGNER, Göttingen: *Korrosion von Legierungen in flüssigem und gasförmigem Schwefel sowie in flüssigen Metallen.*

Im Einklang mit theoretischen Überlegungen über die Oxydation von Edelmetall-Legierungen¹⁴) wurde gemeinsam mit B. D. Lichter gefunden, daß beim Angriff von Ag-Au-Legierungen mit 12 Atomprozent Au und Au-Cu-Legierungen mit 10 und 33 Atomprozent Au durch flüssigen oder gasförmigen Schwefel bei 400 und 500 °C eine homogene äußere Sulfid-Schicht und eine innere zweiphasige Zunderschicht aus Ag_2S bzw. Cu_2S und gold-reicher Legierung gebildet werden, da eine ebene Grenzfläche Legierung-Sulfid nicht stabil ist. Die relativ hohe Geschwindigkeit des Angriffs ist im wesentlichen durch Diffusion innerhalb der Sulfid-Phase bestimmt. Aus analogen theoretischen Überlegungen folgt, daß auch beim Angriff flüssiger Metalle auf feste Legierungen eine ebene Grenzfläche instabil ist, wenn eine Komponente der festen Legierung wesentlich leichter löslich als die andere Komponente ist. Im Einklang hiermit wurde gemeinsam mit J. D. Harrison beobachtet, daß beim Angriff von festen Cu-Ni-Legierungen in flüssigem Ag bei 1000 °C und festen Au-Cu-Legierungen in flüssigem Bi bei 400 °C das flüssige Metall in keilförmigen Zungen in die feste Legierung mit großer Geschwindigkeit vordringt. Im Gegensatz hierzu wurden Zunderschichten gleichförmiger Dicke beim Angriff von Ag-Cu, Cu-Ni und Ag-Sb-Legierungen gefunden. Nach H. Rickert besteht die auf Ag-Sb-Legierungen bei 400 °C gebildete Zunderschicht aus Sb-reicher Legierung, AgSbS_2 , einer dünnen Zwischenschicht von Ag_3SbS_3 und Ag_2S . Die Versuchsergebnisse können im Sinne einer früheren Arbeitshypothese

¹¹) P. M. Magginito u. J. B. Cloke, J. Amer. chem. Soc. 73, 49 [1951].

¹²) R. Adams u. J. E. Mahan, ebenda 64, 2588 [1942].

¹³) M. J. Leonard u. D. M. Locke, ebenda 77, 437 [1954].

¹⁴) J. Electrochem. Soc. 103, 571 [1957].

durch Diffusion von Kationen und Elektronen in den entstehenden Sulfiden gedeutet und mit Beobachtungen der Geschwindigkeit der Bildung von Ag_3SbS_3 und AgSbS_2 aus Ag_2S und Sb_2S_3 verknüpft werden.

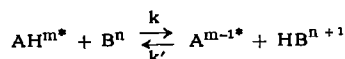
[VB 154]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 18. Dezember 1958 in Mainz

A. WELLER, Stuttgart: *Schnelle Reaktionen angeregter aromatischer Moleküle.*

Schnell verlaufende Reaktionen angeregter Moleküle (AH^m bzw. A^{m-1*}) konkurrieren mit der Fluoreszenzemission und führen, wenn der angeregte Elektronenzustand erhalten bleibt, zur Fluoreszenzumschaltung. Der während der Lebensdauer der angeregten Moleküle (Größenordnung 10^{-8} sec) eingetretene Reaktionsumsatz kann aus der relativen Intensitätserniedrigung der Fluoreszenz des Ausgangsstoffes (oder aus der relativen Intensitätserhöhung der Fluoreszenz des entstehenden Stoffes) ermittelt werden. Durch quantitative Fluoreszenzuntersuchungen konnten so die Geschwindigkeitskonstanten von univalenten Redox-Reaktionen (Löschung), von Dimerisationsreaktionen und vor allem von einer Reihe protolytischer Reaktionen in Wasser:

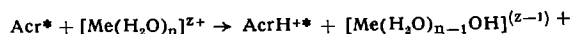


bestimmt werden¹). Außer der diffusionsbestimmten Häufigkeit der Begegnungen ist bei diesen schnell verlaufenden Reaktionen die Wahrscheinlichkeit γ des auf den Diffusionsschritt folgenden eigentlichen Protonenübergangs geschwindigkeitsbestimmend. Für diesen ist die dabei umzusetzende freie Enthalpie ΔG maßgebend, derart, daß für $\Delta G > 0$ γ proportional K ($= \exp(-\frac{\Delta G}{RT})$) wird, und für $\Delta G < 0$ γ gegen eins geht.

Die Untersuchungen zeigten ferner, daß auch bei diesen schnellen Reaktionen die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der ionalen Konzentration J durch die Brönstedtsche Beziehung

$$\log k(J) = \log k(O) + m \cdot n \cdot \frac{2 \alpha \sqrt{J}}{1 + \beta \sqrt{J}}$$

wiedergegeben wird. Daneben können jedoch bei Fremdsalzzusatz auch protolytische Reaktionen mit den hydratisierten Kationen ($\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$) auftreten, die allerdings nur im Falle stark basischer Proton-Acceptoren, wie etwa des angeregten Acridins (Acr^*) eine Rolle spielen. Die dann auftretenden Effekte sind durch Reaktionen folgender Art:



zu deuten. Für die Wirksamkeit der hydratisierten Kationen als Protodonatoren ergab sich: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$. Diese Reihenfolge, die sich auch auf Grund elektrostatischer Überlegungen aus dem Verhältnis $z_{\text{Me}}/r_{\text{Me}}$ (r_{Me} = Radius des nicht hydratisierten Ions) ergibt, kann als Bestätigung für den angenommenen Reaktionsmechanismus angesehen werden.

[VB 157]

¹) Die Lebensdauern der angeregten Moleküle wurden freundlicherweise von Doz. Dr. A. Schmitten, Gießen, gemessen.

Rundschau

Einen Helium-Gehalt von 8 % wiesen Naturgase auf, die in Gold- und Uran-Bergwerken in Witwatersrand (Südafrika) gefunden wurden. Hauptbestandteile: Methan, 78 %; N_2 , 12 %; daneben fanden sich Argon, 0,3 %; CO_2 , 0,8 %; CO, 0,2 %. Die Identifizierung gelang durch chemische und massenspektrometrische Analyse. (Nature [London] 182, 1082 [1958]). — GÄ. (Rd 483)

Über die Chemie des Americiums berichten G. N. Yakolev und V. N. Kosyakow. Nach allgemeinen Bemerkungen über Trennverfahren für Am durch Ionenaustausch, Extraktion oder Fällung wird ein Schema zur Trennung von Am aus alten Pu-Verbindungen angegeben, wobei nacheinander die Fällung von Pu als Peroxyd, die Fällung von $\text{K}_2\text{Am}_2(\text{SO}_4)_2$ und die Extraktion des Pu-Restes mit Theonyltrifluoracetone angewandt werden. — Löslichkeiten (g/l) einiger analytisch interessierenden Verbindungen des Am: $\text{Am}(\text{OH})_3$: $2,4 \cdot 10^{-3}$ (0,3 m NH_4OH); $\text{Am}(\text{III})$ -Oxalat: $1,8 \cdot 10^{-3}$ (0,1 m $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 m HNO_3), $1,8 \cdot 10^{-2}$ (0,2 m $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), $2,5 \cdot 10^{-1}$ (0,25 m HNO_3); AmF_3 : $1,6 \cdot 10^{-3}$ (2,6 m HF + 1 m HNO_3); Na-Americyl-acetat: $6,7 \cdot 10^{-1}$ (3 m Essigsäure); K-Americyl-carbonat: $4,8 \cdot 10^{-3}$ (3,5 m K_2CO_3) (alle Werte bei Raumtemperatur). — Die durch die α -Strahlung des Am verursachte Selbstreduktion von

Am(VI) und Am(V) wurde eingehend studiert: während die Reduktionsgeschwindigkeit beim Am(VI) in allen Fällen der gesamten Am-Konzentration proportional und bis zum Verschwinden des Am(VI) praktisch konstant ist, wird sie beim Am(V) durch zahlreiche Faktoren beeinflusst. Die Disproportionierungsreaktionen von Am(IV) und Am(V) wurden reaktionskinetisch betrachtet. (Atomkonferenz Genf 1958, P/2127). — Bd. (Rd 505)

Chemische und metallurgische Eigenschaften des Neptuniums wurden von H. A. C. McKay, J. S. Nairn und M. B. Waldron untersucht. NpO_2 scheint im Gegensatz zu UO_2 und PuO_2 keinen überschüssigen Sauerstoff aufzunehmen. Wahrscheinlich existiert ein Np_2O_6 . Die Absorptionsspektren salpetersaurer Np-Lösungen werden mitgeteilt. Np-Metall wurde durch Reduktion von NpF_4 (aus NpO_2 und HF-Gas hergestellt) mit Calcium-Pulver dargestellt. Die Röntgendiagramme der drei allotropen Modifikationen und ihre Umwandlungstemperaturen (α/β $280 \pm 5^\circ\text{C}$; β/γ $577 \pm 5^\circ\text{C}$; γ /Schmelze $637 \pm 2^\circ\text{C}$) wurden ermittelt. Die Dichte des Metalls beträgt bei 20 °C 20,25, bei 285 °C 19,3, bei 582 °C 17,9 (α , β bzw. γ -Phase). Es wurden die spezifischen Wärmen für den Bereich zwischen etwa 50 und 200 °C gemessen. Der spezifische