

Abb. 1. Lage der Wehrdrüsen von *Dytiscus marginalis*

man das Austreten eines Tröpfchens einer milchig-trüben Flüssigkeit zwischen Kopf und Prothorax beobachten. Wir haben unsere Gelbrandkäfer einmal wöchentlich so geärgert, das Exkret mit Filterpapier aufgesaugt und es später mit Äthanol extrahiert. Diese Lösung bildete das Ausgangsmaterial für unsere Versuche. Ihre UV-Absorption ( $\lambda_{\max} = 241 \text{ m}\mu$ ) spricht eindeutig für eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindung. Versetzt man die äthanolische Lösung des Wehrdrüsen-Exkretes mit einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 6 n HCl, so bilden sich beim Stehen über Nacht hellrote Kristalle, die bei 117 bis 120 °C schmelzen.

Wir konnten davon 2,2 mg gewinnen und verwendeten 0,4 mg für die UV-spektroskopische Analyse\* (Abb. 2).

Am auffälligsten ist die große Beständigkeit des Hydrazons gegen alkalische Verseifung. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, hat die Extinktion 90 min nach Versetzen mit Lauge noch nicht abgenommen und ist sogar gestiegen. Nach <sup>2)</sup> sind die Dinitrophenylhydrazone von konjugierten C=O-Verbindungen die gegen Alkali am stabilsten. Allerdings kann man die Verbindung allein auf Grund ihrer Absorptionsmaxima nirgendwo widerspruchsfrei einordnen: für aliphatische Aldehyde und Ketone liegt  $\lambda_{\max}$  zu langwellig und gegen eine aromatische Carbonyl-Verbindung spricht ihr IR-

Spektrum, nach dessen Verlauf (starke Bande bei 2850 K) es sich um eine aliphatische Carbonyl-Verbindung handeln müßte. Über die Art des Carbonyls gab uns die Bande bei 1309 K Auskunft, die bei kleineren Wellenzahlen liegt, wenn es sich um einen

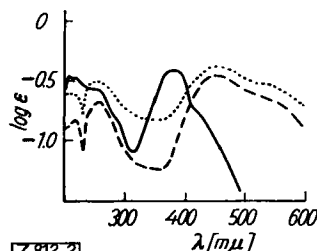


Abb. 2  
UV-Absorptions-Spektren des Dinitro-phenyl-hydrazons des Wehrdrüsen-Exkretes.  
— in neutraler Lösung,  
--- in alkalischer Lösung,  
..... in alkalischer Lösung nach 90 min

Aldehyd handelt. In unserem Fall liegt sie unter Berücksichtigung einer Temperatur-Korrektur von +4 K bei 1308 K, was auf ein aliphatisches Keton schließen läßt. Olefinbanden waren dagegen nicht nachweisbar.

Prof. Dr. W. Wunder danken wir für die Überlassung von Gelbrandkäfern.

Eingegangen am 24. Juli 1959 [Z 812]

\* ) II. Mittlg. s. diese Ztschr. 71, 524 [1959]. — \*\* ) Teil der Dissertation, Universität Erlangen, 1959. — <sup>1)</sup> Vgl. H. Blunck, Z. wiss. Zool. T. 100, 493 [1913]; E. Korschelt: Der Gelbrand, *Dytiscus marginalis*. Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig 1923. — <sup>2)</sup> L. T. Jones, J. C. Holmes u. R. B. Seligman, Anal. Chem. 28, 191 [1956].

## Versammlungsberichte

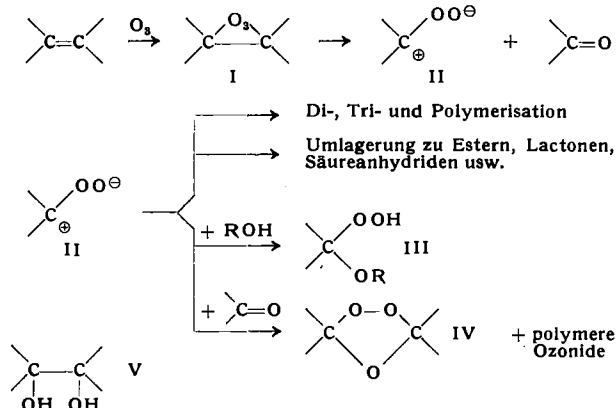
### 80. Geburtstag von H. Meerwein

Marburg/L., 20. Mai 1959

Anlässlich der akademischen Feier zum 80. Geburtstag von H. Meerwein<sup>1)</sup> wurden folgende Vorträge gehalten:

R. CRIEGEE, Karlsruhe: Ozonisierung der cis-trans-isomeren Di-tert.butyl-äthylene.

Nach Arbeiten vor allem des letzten Jahrzehnts verläuft die Ozonspaltung von Olefinen anscheinend nach folgendem Schema:



Das entscheidende Zwischenprodukt ist danach das peroxydische Zwitterion II, das u. a. durch Addition an einen Aldehyd zum Ozonid IV führt. Stereoisomere Olefine sollten danach stets die gleichen Ozonide (oder ein gleich zusammengesetztes Gemisch derselben stereoisomeren Ozonide) liefern.

Eine Untersuchung von G. Schröder (unter teilweiser Mitarbeit von K. Griesbaum) zeigte jedoch, daß die beiden Di-tert.butyl-äthylene sich anders verhalten. Während die cis-Verbindung in vielen Lösungsmitteln meist in guter Ausbeute monomeres Ozonid ergibt, entsteht aus der trans-Verbindung ein solches in mäßiger Ausbeute nur in Pentan. Die aus den beiden Isomeren entstehenden Ozonide sind zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch. Sie sind nach den bisherigen Ergebnissen Gemische der beiden stereoisomeren Ozonide von ungleicher Zusammensetzung. Es muß danach offenbar außer dem im Schema angegebenen noch einen zweiten, unabhängigen Weg geben, auf dem sich Ozonide bilden.

Bei der Ozonisierung des trans-Olefins in Pentan bei -80 °C entsteht fast quantitativ eine kristallisierte, labile Verbindung, die bereits bei -60 °C unter starker Wärmeentwicklung das Ozonid IV (neben Polymeren) bildet. Führt man die Zersetzung bei Anwesen-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 71, 317 [1959].

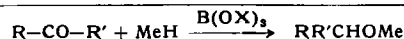
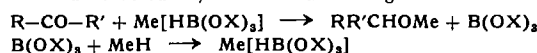
heit von Methanol aus, so erhält man kein Ozonid, sondern ein Methoxy-hydroperoxyd (III). Dessen Bildung kann nicht über das Ozonid IV verlaufen, da IV gegen Methanol stabil ist. In der labilen Verbindung liegt das Primär-Ozonid I, die erste organische Verbindung mit 3 aneinander gebundenen O-Atomen, vor. Daß in I die C-C-Bindung noch intakt ist, folgt aus der Reduktion mit verschiedenen Reduktionsmitteln zum rac. Di-tert.butyl-äthylen-glykol (V). Das Ergebnis der Reduktion mit Natrium in flüss. NH<sub>3</sub> (die V in 70 % Ausbeute liefert) ist allerdings nicht ganz stichhaltig, weil auch das Ozonid IV unter diesen Bedingungen eine kleine Menge des Diols V ergibt. Dies kommt durch eine pinakonartige Zusammenreduktion von 2 Molekülen Trimethylacetaldehyd zustande. Jedoch entsteht V aus I bei Reduktion mit Raney-Nickel oder mit Methyl- bzw. am besten Isopropyl-magnesiumbromid bei -80 °C, während weder IV noch Trimethylacetaldehyd unter diesen Bedingungen V ergeben.

G. HESSE, Erlangen: Zur Reduktion von Carbonyl-Verbindungen mit komplexen Hydriden (mit H. Jäger).

Borsäure-trimethylester läßt sich bei 215 °C an CaH<sub>2</sub> zu einem Komplex Ca[HB(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> anlagern, der in Wasser, wasserhaltigen Alkoholen und Monoäthern des Glykols und Diglykols als spezifisches Reduktionsmittel für Carbonyl-Verbindungen sehr geeignet ist. Folgende Reduktionen wurden durchgeführt:

Benzophenon zu Benzhydrol (83 %); Chloralhydrat zu Trichloräthanol (63 %); Bromal zu Tribromäthanol (25 %); m-Nitrobenzaldehyd zu m-Nitro-benzylalkohol (81 %); Zimtaldehyd zu Zimtalkohol (79 %); Benzaldehyd zu Benzylalkohol (82 %); Acetophenon zu  $\alpha$ -Phenyläthanol (82 %);  $\omega$ -Chlor-acetophenon zu Styrol-chlorhydrin (50 %). Vor den NaH-Komplexen zeichnet sich das neue Reduktionsmittel durch geringere Alkalität des Reaktions-Mediums, höhere Aktivität und Billigkeit aus.

Ferner wurde versucht, nach den Gleichungen



zu einer katalytischen Reduktion von Carbonyl-Verbindungen durch einfache Hydride zu kommen. Dies scheiterte in den meisten Fällen an Kondensations-Reaktionen, gelang aber beim Benzaldehyd mit LiH und 10 % d. Th. an Borsäure-tri-tert.butylester. In Gegenwart des Esters entstand Benzylalkohol (88 % d. Th.), mit dem Hydrid allein zur Hauptsache Benzylbenzoat (57 % d. Th.). Der NaH-Komplex des Tri-tert.butyl-borats zerfällt beim Erhitzen auf 150 °C unter Bildung von metallischem Natrium, während der entsprechende Trimethylborat-Komplex beim Erhitzen über verschiedene Zwischenstufen in Natriumboratanat und Na[B(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] übergeht.

Reduktion von Nitrobenzol mit NaH und Aluminiumäthylat als Katalysator lieferte Azobenzol (45 % d. Th.). [VB 217]

am 25. Mai 1959 in Heidelberg

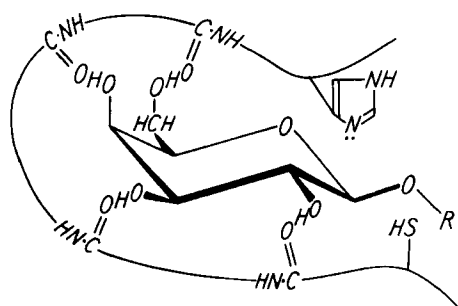
K. WALLENFELS, Freiburg/Brsg.: Untersuchungen über milchzucker-spaltende Enzyme.

Die Frage, ob die transglykosidierende Wirkung oligosaccharid-spaltender Enzyme auf einer Verunreinigung beruht oder dem hydrolysierenden Enzym selbst zukommt, konnte erst kürzlich entschieden werden, nachdem Vortr. erstmals die Kristallisation eines oligosaccharid-spaltenden Enzyms ( $\beta$ -Galactosidase aus *E.coli*) gelungen war<sup>1</sup>). Hydrolyse und Transglykosidierung sind Wirkungen des gleichen Enzyms.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Galactosido-glucosen durch die *Coli*-Galactosidase nimmt in der Reihenfolge 1→6 > 1→4 > 1→3 > 1→1 ab. Bei der Synthese von Galactosiden durch Gruppenübertragung aus  $\beta$ -Phenyl-galactosid auf Glucose entstehen Syntheseprodukte der verschiedenen Bindungstypen, wobei die am besten hydrolytisch gespaltene Bindung auch vorzugsweise synthetisiert wird. Bei der gereinigten  $\beta$ -Galactosidase aus Kälberdarm ist die Reihenfolge der Spaltbarkeit und Synthese umgekehrt: 1→4 > 1→6.

Aus der Abhängigkeit der enzymatischen Aktivität ( $v_{\max}$ ) vom  $pH$  ergeben sich zwei für die Aktivität notwendige Gruppen, deren  $pK$ -Werte 6,67 bzw. 8,9 betragen. Diese Werte sowie die Größe der Dissoziationsenergie sprechen für Histidin (nichtprotonierter Imidazol-Stickstoff) und Cystein (SH-Gruppe). Die Notwendigkeit freier SH-Gruppen ergibt sich auch aus der Hemmbarkeit des Enzyms mit Schwermetallen und p-Chloromercuribenzoat. Die Zahl der enzymatisch wirksamen SH-Gruppen nimmt mit der Temperatur zu (5 °C: 2; 20 °C: 4,2; 40 °C: 10 pro Mol.-Gew. 100000). Entsprechend steigt die Zahl der Bindungsstellen für den kompetitiven Inhibitor  $\beta$ -o-Nitrophenyl-thiogalactosid mit zunehmender Temperatur an. Die Berechnung der Aktivierungsenergie der vom Enzym katalysierten Reaktion ist daher nur sinnvoll, wenn man die Aktivität pro Bindungsstelle in die Rechnung einsetzt. Man erhält dann einen Wert von 3–4 kcal/Mol.

Natrium-Ionen aktivieren das Enzym und verschieben das  $pH$ -Optimum ins saure Gebiet, was durch Abschirmung von Carboxyl-Gruppen, die dem Histidin benachbart sind, und eine dadurch erschwerte Protonierung des enzymatisch wirksamen N-Atoms erklärt wird. Die katalytische Wirkung des Enzyms dürfte in einem nucleophilen Angriff des Imidazol-N-Elektronenpaares auf das anomere C-Atom des Galactosids und einem gleichzeitigen elektrophilen Angriff des SH-Protons auf das glykosidische O-Atom bestehen. Dabei entsteht eine intermediäre Galactose-Enzym-Verbindung, die den Charakter einer energiereichen Onium-Verbindung hat. Je nachdem, ob sie durch Wasser oder einen Alkohol gespalten wird, ist Hydrolyse oder Synthese neuer Galactoside das Ergebnis des enzymatischen Prozesses. Da keine Inversion am C-Atom 1 der Galactose erfolgt und der nucleophile Angriff – auf Grund von Modellbetrachtungen – nicht von der Rückseite des Pyranose-Ringes her stattfinden kann, wird ein zweimaliger Angriff an der Seite des glykosidischen Sauerstoffes (front-side-attack) angenommen.



Zwischen Histidin und Cystein muß eine Peptidkette stehen, welche die Aufgabe der spezifischen Bindung des Substrates hat. Da die Hydroxyl-Gruppen in Stellung 2, 3 und 4 des Galactose-Restes unbedingt frei und in der  $\beta$ -Galactose-Anordnung vorliegen müssen, wird angenommen, daß sie über H-Brücken mit Peptid-CO-Gruppen verknüpft sind. Modellbetrachtungen zeigen, daß alternierende Peptid-Bindungen hierfür die richtige Anordnung aufweisen würden. Man kann daher als aktives Zentrum des Enzyms ein Octa- oder Nonapeptid annehmen, das an den Enden einen Histidin- und einen Cystein-Rest trägt. [VB 206]

<sup>1</sup>) Vgl. diese Ztschr. 69, 482 [1957].

27. bis 30. April 1959 in München

Aus den Vorträgen:

H. VOSHAGE und H. HINTENBERGER, Mainz: Kalium als Reaktionsprodukt der kosmischen Strahlung in Eisenmeteoriten.

Es wurden erstmals relative Isotopenhäufigkeiten von Kalium bestimmt, welches aus Eisenmeteoriten extrahiert wurde. Da die Kalium-Konzentrationen in den Eisenmeteoriten extrem klein sind und deshalb schon kleinste Verunreinigungen durch terrestrisches Kalium zu großen Verfälschungen des Massenspektrums von Meteoriten-Kalium führen können, mußten neuartige Methoden und Apparaturen für die Extraktion von etwa  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  g Kalium aus Meteoriten-Proben von wenigen Gramm und für die massenspektrometrischen Isotopenhäufigkeits-Bestimmungen an den kleinen Kalium-Mengen entwickelt werden. Die Extraktion beruht darauf, daß im Hochvakuum bei der fraktionierten Verdampfung von Kalium aus der Eisenschmelze zu einem großen Prozentsatz positive Ionen entstehen, welche ionenoptisch von den anderen, sich als Neutralteilchen aus der Eisenschmelze verflüchtigenden Bestandteilen abgetrennt werden. Dieses Kalium wurde mittels einer thermischen Ionenquelle besonders hoher Ionen-ausbeute massenspektrometrisch untersucht. Bei Proben aus Eisenmeteoriten, die der kosmischen Strahlung stark ausgesetzt waren, waren die Isotope der Masse 40 und 41 gegenüber terrestrischem Kalium stark angereichert: Carbo:  $^{40}\text{K}$  4,8 %,  $^{41}\text{K}$  15,7 %; Treysa:  $^{40}\text{K}$  3,1 %,  $^{41}\text{K}$  11,55 %; Clark County:  $^{40}\text{K}$  0,8 %,  $^{41}\text{K}$  8,4 % (alles Mindestwerte); terrestrisches Kalium:  $^{40}\text{K}$  0,012 %,  $^{41}\text{K}$  6,91 %. Diese Anreicherung wird dadurch erklärt, daß außer den bereits ursprünglich im Eisen des Meteoriten vorhandenen Kalium-Spuren mit ungefähr normaler terrestrischer Isotopenhäufigkeitsverteilung kleine Mengen sog. kosmogenen Kaliums mit einer viel gleichmäßigeren Isotopenhäufigkeitsverteilung vorkommen. Das kosmogene Kalium ist kogenetisch mit den in Eisenmeteoriten nachweisbaren He-, Ne- und Ar-Spuren infolge der Einwirkung der kosmischen Strahlung auf die Meteorite außerhalb der irdischen Atmosphäre durch Spallationsprozesse aus den Eisenkernen entstanden.

Ein weiteres Ergebnis der Untersuchungen stellt die Tatsache dar, daß kein Kalium-Isotop der Masse 38 gefunden werden konnte. Von Gerling u. a. war die Existenz eines sehr langlebigen Isomers  $^{38}\text{K}$  vermutet worden. Wenn diese Hypothese richtig wäre, hätte kosmogenes  $^{38}\text{K}$  nachgewiesen werden müssen.

M. KEILHACKER, München: Das Verhalten des elektrischen Widerstandes während der stoßartigen Verdampfung von Drähten.

Kupferdrähte von 0,10 bis 0,24 mm  $\varnothing$  und 70 bis 125 mm Länge wurden durch Entladen einer Kondensatorbatterie (Kapazität 1,3  $\mu\text{F}$ , Aufladespannung 25 bis 55 kV) stoßartig verdampft. Aus genauen Messungen des zeitlichen Verlaufes des Entladestromes und der am Versuchsdraht liegenden Spannung wurde der zeitliche Verlauf des Drahtwiderstandes und der von den Drähten aufgenommenen Energie berechnet. Durch Elimination der Zeit ergab sich daraus die Energieabhängigkeit des Drahtwiderstandes, die bis zur Siedetemperatur des Kupfers bei Atmosphärendruck (etwa 2570 °K) gut mit den aus Tabellen entnommenen Werten übereinstimmt. Das Drahtmaterial wurde jedoch durch den nach innen gerichteten magnetischen Druck, der durch das Feld der Entladeströme (sie betrugen im Strommaximum bis zu 35 kA) hervorgerufen wurde und in der Größenordnung von  $10^4$  atm lag, weit über diese normale Siedetemperatur hinaus zusammengehalten. Unter Benutzung einer allgemeinen thermischen Zustandsgleichung von Himpan, die sich in anderen Fällen auch bei hohen Drucken gut bewährt hat, ergibt sich aus den experimentellen Daten, daß sich der flüssige Kupferzylinder je nach den Versuchsbedingungen bis zu Temperaturen zwischen 8000 und 10000 °K nur wenig ausgedehnt haben kann. Erst bei diesen Temperaturen setzte eine starke Expansion des Drahtmaterials ein und eine Verdünnungswelle lief mit Schallgeschwindigkeit von der Drahtoberfläche nach innen, in deren Rücken Dichte und Leitfähigkeit abzunehmen begannen. Während ein noch leitender Kupferzylinder, der sich immer mehr auf die Drahtachse zusammenzog, weiter aufgeheizt wurde, kühlten sich die Randgebiete durch Strahlung und infolge der adiabatischen Expansion ab. Das entstehende Temperaturgefälle schirmte die inneren Gebiete stark gegen Strahlungsverluste ab und ermöglichte es, daß das Drahtmaterial dort durch die bis zur Stromunterbrechung aufgenommene Energie auf hohe Temperaturen gebracht wurde. Eine Abschätzung ergibt, daß in der Drahtachse Temperaturen von etwa 150000 °K und Drucke von einigen  $10^5$  atm erreicht wurden.

H. SCHINDLER, München: *Lichtelektrische Leitfähigkeit bei anorganischen Komplexverbindungen.*

Bei einigen anorganischen Komplexverbindungen wurde lichtelektrische Leitfähigkeit gefunden. Näher untersucht wurde  $K_3Fe(CN)_6$ .

Der Photostrom steigt bei Belichtung zu einem Sättigungswert an, der auch bei darauffolgenden Belichtungen wieder erreicht wird. Ermüdungserscheinungen waren nicht feststellbar.

Der Dunkel- und Photostrom ist dem angelegten Feld proportional. Ein linearer Zusammenhang besteht auch zwischen der eingestrahnten Intensität und der Größe des Photostroms. Hält man die Intensität und das angelegte Feld konstant und strahlt man Licht verschiedener Wellenlänge ein, so erhält man folgendes Ergebnis: Im roten Spektralbereich ist der Photostrom kaum nachweisbar, steigt zwischen 6200 und 5000 Å an und bleibt dann bis 4500 Å konstant. Der Anstieg des Photostroms zwischen 6200 und 5000 Å fällt zusammen mit einem Anstieg der Absorptionskonstanten.

Zwischen dem Logarithmus des Dunkelstroms und der reziproken absoluten Temperatur besteht zwischen 200 und 300 °K ein linearer Zusammenhang. Die daraus berechnete thermische Aktivierungsenergie beträgt 1,4 eV. Aus Messungen des Hall-Effekts sowie des Vorzeichens der Thermospannung kann man sagen, daß in  $K_3Fe(CN)_6$  vorwiegend Elektronen für den Ladungstransport verantwortlich sind.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind mit Ausnahme der spektralen Empfindlichkeitsverteilung des Photostroms die Ergebnisse vom Reinheitsgrad der Substanz unabhängig. Die lichtelektrische Leitfähigkeit wird also nicht durch Verunreinigungen hervorgerufen.

Außer  $K_3Fe(CN)_6$  zeigten noch  $K_2Ni(CN)_4$  und  $K_2Mn(CN)_6 \cdot NO$  lichtelektrische Leitfähigkeit. Bei  $K_4Fe(CN)_6$  konnte jedoch kein Photostrom nachgewiesen werden. [VB 220]

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

Würzburg, 29. bis 31. Mai 1959

Als Grundthema des Vortragsprogramms waren die Eigenschaften der Metalle und Legierungen bei tiefen Temperaturen gewählt worden. Im Einführungsvortrag gab E. Justi, Braunschweig, einen Überblick über die metallkundliche Forschung bei tiefen Temperaturen. W. Buckel, Göttingen, berichtete über neuere Ergebnisse in der Erforschung der Supraleitung<sup>1)</sup> und die Möglichkeiten ihrer technischen Anwendung. Die Eigenschaften von Metallschichten, die bei tiefen Temperaturen aufgedampft worden waren, hat R. Hilsch, Göttingen, untersucht, insbesondere hinsichtlich des elektrischen Widerstands und der Kristallstruktur dieser Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur. M. J. Druyvesteyn, Delft, behandelte die Erholung von Metallen und Legierungen nach einer Kaltverformung bei tiefen Temperaturen. Bei einer Temperaturerhöhung nach der Kaltverformung folgt die Erholung in verschiedenen Stufen mit jeweils verschiedener Aktivierungsenergie. Die Stufe I tritt nach Bestrahlung mit schnellen Teilchen (Elektronen, Neutronen) bei etwa 40 °K auf und hängt mit Frenkel-Defekten (Kombination eines interstitiellen Atoms mit einer Leerstelle) zusammen. Die Stufen II, III und IV treten nach einer Kaltverformung, die unterhalb von 100 °K erfolgt, auf. Sie sind dem Verschwinden von Leerstellen und einer Umordnung der Versetzungen zuzuordnen. Stufe V ist mit Rekristallisation verbunden. Durch Gitterfehler verursachte Eigenschaftsänderungen, wie elektrischer Widerstand und Torsionsmodul, Thermoelektrizität, magnetische Widerstandsänderung, gespeicherte Energie, Streckgrenze und innere Reibung wurden besprochen. Über Festigkeits- und Formänderungs-Eigenschaften der Metalle bei tiefen Temperaturen berichtete A. Kochendörfer, Düsseldorf. Bei tiefen Temperaturen tritt als neue, konstruktiv sehr unangenehme Eigenschaft zahlreicher Metalle und Legierungen die Versprödung auf. Diese betrifft aber das Metallgitter selbst und ist nicht wie die Warmversprödung durch Korngrenzen-Eigenschaften bedingt. Von Bedeutung für das Werkstoff-Verhalten sind neben der Temperatur auch der Spannungszustand, die Beanspruchungsgeschwindigkeit und die Art der Beanspruchung. Die Konstruktion kältetechnischer Anlagen setzt die Kenntnis der Eigenschaften der Werkstoffe bei diesen tiefen Temperaturen voraus. Mit der Verwendbarkeit der Metalle und Legierungen, speziell des Kupfers und der Kupfer- und Aluminium-Legierungen, als Baustoffe der Tieftemperatur-Technik beschäftigte sich H. A. Barth, München.

Von den zahlreichen weiteren Vorträgen sollen die folgenden ausführlich besprochen werden. M. Otter, Darmstadt, berichtete über das Aufwachsen von Nickeloxyd auf kugelförmigen Nickel-Einkristallen zwischen 500 und 800 °C. Dabei tritt ein charakteristisches Anlaufmuster auf, das bei fortschreitender Oxydation das Dickenwachstum des Oxyds auf den verschiedenen Polen der Kugel

durch die sich ändernden Interferenzfarben deutlich erkennen läßt. Das Oxyd wächst rasch auf dem (100)-Pol und auf den Flächen der [100]-Zone sowie auf dem (111)-Pol. Die Schicht weist hier eine körnige Struktur auf. In der weiteren Umgebung von Ni (111), wo die Oxydation nur langsam fortschreitet, ist die Schicht fast strukturlos. Die Verwachsung von NiO (NaCl-Typ) mit dem kubisch flächenzentrierten Nickel wurde mittels Elektronen-Beugung untersucht. Die Orientierungszusammenhänge zwischen den beiden Gittern werden wie folgt beschrieben: Auf den Oktaederpolen des Nickels herrscht die antiparallele Orientierung vor: NiO (111) auf Ni (111) und NiO [110] parallel Ni [110]. Dies gilt auch für den größten Teil der Oberfläche jedes Oktanten bis in die Nähe von Ni (100), jedoch mit systematischer Verkipfung mit zunehmendem Abstand vom (111)-Pol. Auf Ni (100) herrscht dann die parallele Verwachsung vor. Auf dem Dodekaeder-Pol sind die Netzebenen Ni (110) und NiO (001) und die Ketten Ni [110] und NiO [110] parallel. Die antiparallelen Verwachsungen der Kugeloctanten stoßen entlang den [100]-Zonenkreisen zusammen und hier wird z. T. polykristalliner Aufwuchs beobachtet.

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist überall dort groß, wo die Verwachsung von Ni und NiO einer starken örtlichen Änderung unterliegt. Zur Erklärung der Verwachsungen selbst werden die Verhältnisse der Atomketten in den aufeinanderliegenden Netzebenen der beiden Gitter betrachtet. Wie beim Aufwachsen von  $Cu_2O$  auf Cu, so ist auch hier der epitaxie-bestimmende Einfluß der dichtest besetzten Atomketten deutlich.

L. Graf, Stuttgart, referierte über das Zustandekommen der Spannungskorrosion bei Messing unter Ammoniak-Einwirkung. Spannungskorrosions-empfindlich sind normalerweise nur solche homogenen, nicht ausscheidungs-fähigen Mischkristalle, deren Basis-Metall unedler als die zulegierte Komponente ist. In Übereinstimmung mit dieser Regel weist Messing bei Einwirkung ammoniak-freier Agenzien keine Spannungskorrosion auf, jedoch lösen Ammoniak und ammoniak-haltige Agenzien eine solche aus. Für die Spannungskorrosion von Messing in wäßriger, lufthaltiger Ammoniak- bzw. Kupfertetrammin-Lösung ist wesentlich, daß der zur Beschleunigung und Steuerung der Reaktion notwendige elektrochemische Prozeß innerhalb der Spalten oder Risse zustande kommt, so daß durch diese Agenzien Spannungskorrosion ausgelöst wird.

Über Untersuchungen der Reaktionskinetik von festem und flüssigem Aluminium mit Eisen berichtete S. Dittrich, Münster. Die Diffusion von Aluminium in Eisen wird fast ausschließlich durch das Verhalten der intermetallischen Phase  $Al_5Fe_2$  bestimmt. Ihre bevorzugte Bildung ist durch eine abnorm hohe Diffusionsgeschwindigkeit bedingt, die aus der Struktur dieser Phase verständlich wird. Der Aufbau der Phase vollzieht sich an der Phasengrenze  $Al_5Fe_2$ -Fe, da nur die Aluminium-Atome infolge ihrer großen Beweglichkeit durch die Phasenschicht hindurchwandern können. Da die Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang nur 13,1 kcal/Mol beträgt, läßt sich der Beginn der Reaktion bis zu 400 °C herab verfolgen. Die Abhängigkeit zwischen Wachstumsbreite und Versuchsdauer ist streng parabolisch. Für den

Diffusionskoeffizienten gilt  $D_{Al} = 0,0323 \cdot e^{-\frac{13100}{RT}} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Aus der Schichtdicke und den Konzentrationen an den beiden Phasengrenzen bei 715 °C ergibt sich bei einem linearen Konzentrationsgefälle ein Diffusionskoeffizient von  $D_{Al} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , der größenordnungsmäßig mit dem Diffusionsverhalten in einer Flüssigkeit verglichen werden kann.

Kinematische Elektronenbeugungs-Untersuchungen führte W. Prinz, Hanau, an Silber-Indium- und Cadmium-Silber-Legierungen durch. Mit der Apparatur ist die lückenlose Erfassung aller Übergangszustände möglich, die länger als eine Sekunde beständig sind. Im System Silber-Indium findet man nach dem Aufdampfen der Schicht immer die dem Mengenverhältnis der Komponenten entsprechende intermetallische Phase. Beim Tempern verarmt die Probe an Indium, da dieses langsam oxidiert wird. Ein Teil des überschüssigen Silbers löst sich im entstehenden  $In_2O_3$ , ein Teil oxidiert zu  $Ag_2O$ , das bei steigender Temperatur wieder zerfällt. Im System Silber-Cadmium verarmen die Proben während des Temperns durch Ausdampfen kontinuierlich an Cadmium. Von einem bestimmten Ag-Cd-Verhältnis ausgehend, erscheinen während des Temperns nacheinander die Phasen, die Cd-ärmer als die Ausgangsphase sind. Ebenso läßt sich die Diffusion in der aufgedampften Ag-Cd-Doppelschicht beim Tempern gut beobachten.

Eine Konstitutionsuntersuchung von K. Anderko und H. W. Schleicher, Frankfurt, beschäftigte sich mit Zirkon-Palladium-Legierungen. Diese Legierungen sind beim Bau von Druck- und Siedewasser-Reaktoren interessant, da sie einen kleinen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen und gute Korrosions-Beständigkeit besitzen. Im Konzentrationsbereich von 0–50 Atom-% Pd treten zwei intermediäre Phasen,  $Zr_2Pd$  und  $ZrPd$ , auf, die beide mit offenem Maximum schmelzen. Ein Eutektikum liegt bei

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 70, 441 [1958].

1030 °C und 27,5 Gew.-% Pd. Weiter wurde das Korrosionsverhalten von Legierungen mit bis zu 10 % Pd in Wasser und Dampf von 350 und 480 °C in Druckbomben sowie in Luft von 700 bis 800 °C untersucht. Die geringsten Gewichtszunahmen, d. h. beste Korrosionsbeständigkeit in Heißwasser, wiesen Legierungen mit 0,2 bis 3 % Pd auf. Die Beständigkeit der Legierungen gegenüber Luft von 700 bis 800 °C geht mit wachsendem Palladium-Gehalt durch ein Minimum: die Legierung mit 0,5 % Pd verzundert stärker als die mit 5 % Pd oder reines Zirkon.

F. Wittich und W. Schilling, München, berichteten über die Bestimmung der Bildungswärmen im System Silber-Aluminium. In Abhängigkeit von der Konzentration der Valenzelektronen ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie im System Silber-Zink, so daß ein Zusammenhang der Bildungswärmen mit der Valenzelektronen-Konzentration gegeben scheint. Im Bereich des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls ist die Bildungswärme bei 470 °C mit maximal 0,2 kcal/g-Atom sehr gering und positiv. Bei 540 °C verschiebt sie sich nach positiveren Werten: 0,6 kcal/g-Atom. Im heterogenen Bereich treten offenbar metastabile Zustände auf, die möglicherweise dadurch entstehen, daß die ausgeschiedene  $\zeta$ -Phase einen geringeren Aluminiumgehalt hat, als nach Lage der Phasengrenze zu erwarten wäre.

Grundsätzliche Überlegungen zur Röntgenographie und Thermodynamik der Entmischungen besprach H. Jagodzinski, Würzburg, während V. Gerold, Stuttgart, über röntgenographische Untersuchungen von Entmischungs-Erscheinungen in Al-Cu, Al-Ag und Al-Mg-Zn-Legierungen berichtete. [VB 209]

## GDCh-Fachgruppe Anstrichstoffe und Pigmente

Bremen, 8. und 4. Juni 1959

Aus den Vorträgen:

L. DULOG und W. KERN, Mainz: Untersuchungen über die Autoxydation des Linolsäure-methylesters.

Bei der Autoxydation von Linolsäure-methylester ergab sich aus der Proportionalität von Reaktionsgeschwindigkeit und aufgenommener Sauerstoff-Menge ein bimolekularer Zerfall des Autokatalysators als Startreaktion. Die Abweichung zu Beginn der Reaktion, bis zu einem Umsatz von höchstens 2 Mol-%, wurde mit Hilfe einer modifizierten Warburg-Manometertechnik bei verschiedenen Temperaturen und unter verschieden starker Belichtung untersucht. Danach erfolgt zu Anfang der Reaktion ein monomolekularer Zerfall des Autokatalysators. Ferner konnte die Löslichkeit des Sauerstoffs im Linolsäure-methylester und ein zu Beginn schon vorhandener, kleiner Anteil des Autokatalysators bestimmt werden.

Aus autoxydiertem Linolsäure-methylester ließ sich Linolsäure-methylester-hydroperoxyd durch Gegenstromverteilung in der Apparatur nach Hecker isolieren (Unterphase: Methanol mit einigen Prozent Wasser; Oberphase: tiefsiedender Petroläther). Setzt man das Linolsäuremethylester-hydroperoxyd reinem Linolsäure-methylester zu, so zeigen die Autoxydations-Versuche, daß das Hydroperoxyd mit dem Autokatalysator der Reaktion identisch ist. Wird reiner Linolsäure-methylester bis zu einer Sauerstoff-Aufnahme von 30 Mol-% autoxydiert, so liefert die Gegenstromverteilung als einziges Reaktionsprodukt das Linolsäure-methylester-hydroperoxyd. Die aufgenommene Sauerstoff-Menge entspricht nahezu quantitativ dem Hydroperoxyd. Erst nach weiterer Sauerstoff-Aufnahme treten höhermolekulare Sekundärprodukte auf, doch ist auch nach einer Aufnahme von 100 Mol-% O<sub>2</sub> und mehr stets noch nicht umgesetzter Linolsäure-methylester im Reaktionsgemisch vorhanden.

W. FUNKE, Stuttgart: Untersuchungen über Polyesterharze.

Viele Anstrich-Bindemittel geben beim Trocknungsvorgang räumlich vernetzte Anstrichfilme. Die Ermittlung von Zusammensetzung, Aufbau und Struktur solcher Stoffe durch chemische Analyse gelang bei den gehärteten Polyesterharzen<sup>1)</sup>. Variation der Benzoylperoxyd-Konzentration bei der Härtung von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Polyester-Harz, änderte die Zusammensetzung nicht wesentlich. Die Ausbeute an polymerem Hydrolysenprodukt des gehärteten Polyester-Harzes wurde jedoch mit steigendem Peroxyd-Gehalt stark vermindert. Cyclohexanon-hydroperoxyd und Butanon-hydroperoxyd mit Cobalt als Beschleuniger gaben bei der Härtung unter sonst gleichen Bedingungen höhere Ausbeuten als Benzoylperoxyd mit Dimethylanilin. Bei der fraktionierten Fällung von polymeren Hydrolyseprodukten gehärteter Polyester-Harze und entsprechend zusammengesetzter Modell-Copolymerisate aus Fumar- bzw. Maleinsäure und Styrol zeigten sich charakteristische Unterschiede.

Bei Quellungs-Versuchen in verschiedenen polaren Lösungsmitteln lag das Quellungs-Minimum bei einem Polyesterharz aus 50 Mol-%

Styrol und 50 Mol-% Fumarsäure, unabhängig vom Quellungs-mittel. Je nach Polarität der verwendeten Quellungs-mittel stieg die Quellung in Richtung auf die mehr styrol-haltigen oder die mehr polyester-haltigen Zusammensetzungen hin an.

E. SCHWENK, Wiesbaden: Flammenschutzlacke.

Flammenschutzlacke vereinigen die Eigenschaften von anorganischen Feuerschutz-Salzen mit den Vorzügen eines Dekorations-anstriches auf Kunstharzbasis. Bisher gibt es 2 Typen: die sperrschichtbildenden und die dämmschichtbildenden Flamm-schutzlacke. Die ersteren bilden unter der Einwirkung von Feuer und Hitze einen dünnen Überzug aus, der das brennbare Material (Holz) vor dem Zutritt von Luftsauerstoff abschirmt. Wirksamer sind die dämmschichtbildenden Lacke: Aus dem 200 bis 400  $\mu$  dicken Anstrich entsteht bei höherer Temperatur eine ca. 2 cm hohe, unbrennbare, feinporeige Schaumschicht, die dank ihrer ausgezeichneten Wärme-Isolierung den Holz- oder Metall-Untergrund im Brandfalle für ca. 10 min zu schützen vermag. Chemisch handelt es sich dabei meist um phosphat-haltige Amin-Harze, die als Füllstoffe in spezielle organische Bindemittel eingemischt werden.

Mit einem Gerät, bei dem die Strahlung einer 1000 W-Lampe über einen Hohlspiegel auf die Anstrich-Oberfläche geworfen wird, kann die Wirksamkeit von Feuerschutzlacken gemessen werden. Durch Sonden, die an der Rückseite und im Inneren des Prüflings angebracht sind, wird die Wärmedämmung anhand von Temperatur-Zeit-Kurven bestimmt.

K. M. OESTERLE, Küsnacht-Zürich: Zur Wechselwirkung zwischen Lackteilchen und elektrischem Feld.

Während die klassischen Maxwell'schen Feldgleichungen  $\text{div } \mathcal{E} = 0$ ;  $\text{rot } \mathcal{E} = 0$  genügen, um die Flugbahn der Lackteilchen in nächster Nähe der Abgangselektrode (Sprühelektrode) mit recht guter Annäherung abzuleiten und Rückschlüsse auf den Molekülbau zu ziehen, liegen die Verhältnisse komplizierter, wenn man den Flug der Lackteilchen bis zum Lackierobjekt verfolgt.

Untersucht man den beim Lacksprühvorgang aufgenommenen, spannungsabhängigen Strom, so zeigt sich, daß man es hier wahrscheinlich mit Ladungswolken-Erscheinungen zu tun hat, die ihrerseits den ganzen Abscheidungsprozeß wesentlich beeinflussen. Die bisherigen Raumladungs-Theorien geben die Verhältnisse nicht in allen Fällen wieder. Mit Hilfe einer modifizierten Poisson'schen Gleichung unter Einfügung zusätzlicher Glieder gelangt man zu einem Ausdruck, der auch extreme Feldstörungen verständlich werden läßt. Infolge dieser Feldstörungen, die von der „klassischen“ Raumladung in der Nähe der Sprühelektrode und zusätzlich, sich verschieden rasch entladenden Ladungswolken im Objektraum herrühren, weicht die Strom-Spannungs-Charakteristik von der Linearität ab. Sie bewirken die Abhängigkeit des Stromes vor allen Dingen von der Dielektrizitätskonstanten sowie von höheren Potenzen der „herrschenden Spannung“. Die „herrschende Spannung“ wird durch angelegte Spannung und Entladungsgeschwindigkeit der Ladungswolken, mithin auch von den elektrischen Eigenschaften der Lackteilchen (wie z. B. Beweglichkeit, Leitfähigkeit, Aufladefähigkeit usw.) gesteuert. Diese Felderscheinungen konnten außer durch elektrische Messungen auch photographisch an verschiedenen Sprüh- und Abscheidungssystemen festgehalten sowie mathematisch erfaßt werden. Ihre technische Verwertung ist interessant und daher umfassend geschützt worden.

K. WEINMANN, Stuttgart: Die Bestimmung der Abriebfestigkeit von Anstrichen mit Hilfe eines neuen Gerätes.

Die Abriebfestigkeit ist für viele Schutzüberzüge eine wichtige Gebrauchseigenschaft. Zu ihrer Messung wird ein mit einem Schmirgelband-Streifen gespanntes Reibrad auf der Probe mit einem bestimmten Auflagegewicht langsam hin- und herbewegt. Das Reibrad verdreht sich nach jedem Doppelhub automatisch, so daß immer eine neue Reibfläche den Anstrich abschleift und ein Zuschmieren des Schmirgelpapiers vermieden wird. Das Gerät liefert genaue und gut reproduzierbare Werte (Streuung 3 %). Als Maß für die Abriebfestigkeit der Schutzschicht wird die Doppelhubzahl angegeben, die notwendig ist, um 1 mm<sup>3</sup> Lackfilm abzureiben. Von den untersuchten Anstrichen waren solche auf Epoxyharz-, DD- und weichgemachter PVC-Basis besonders abriebfest (25 bis 35 Doppelhübe/mm<sup>3</sup>). Lackfilme aus Öl-Asphalt, Alkydharzen, cyclisiertem Kautschuk oder weichgemachtem Cellulose-nitrat hatten häufig eine Abriebfestigkeit von weniger als 7 bis 9 Doppelhüben/mm<sup>3</sup>. Die Werte für Chrom-, Nickel-, Zinn- und Zink-Schichten liegen bei etwa 1000, 360, 56 und 108.

J. A. W. van LAAR, Eindhoven: Die Unterrostung von lackiertem Stahl. Entstehung, Bestimmung, Bekämpfung.

Die Unterrostung von lackiertem Stahl kann durch Ritzen mit einem Ritzstift unter reproduzierbaren Bedingungen hervorgerufen werden. Die Unterrostgeschwindigkeit als quantitativ erfaß-

<sup>1)</sup> Makromolekulare Chem. 28, 17 [1959].

bare Größe erlaubt einen Vergleich von Anstrich-Systemen verschiedener Zusammensetzung und Korrosivitäten.

Der Angriff lackierten Stahles ist durch das Zusammenwirken gewisser Elementarprozesse zu verstehen, wie Osmose und Elektro-Endomose und dadurch hervorgerufene Blasenbildung; Alkali-Bildung im Salzsprühnebel und Verseifung der Lackschicht; Korrosion durch Luftfeuchtigkeit, insbesondere in Gegenwart von Korrosionsbeschleunigern, z. B. 0,1-proz. Kochsalz-Lösung. Nach experimentellen Untersuchungen spielt der erste dieser Prozesse bei der Korrosion lackierten Stahls eine besondere Rolle. [VB 218]

## Chemie und Biochemie der Solanum-Alkaloide

Die Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin veranstaltete vom 2. bis 5. Juni 1959 ein Internationales Symposium über Chemie und Biochemie der Solanum-Alkaloide.

Aus den Vorträgen:

R. Kuhn und I. Löw isolierten aus den Blättern von *S. chacoense* außer den bekannten Solanidin-glykosiden Solanin und Chaconin in vergleichbaren Mengen die Leptinine I und II, deren Aglykon  $C_{27}H_{43}NO_2$  vermutlich ein Hydroxy-solanidin ist<sup>1)</sup>. Leptinin I,  $C_{45}H_{73}NO_{15}$ , Fp  $\sim 250^\circ C$ ,  $[\alpha]_D = -90^\circ$  in Pyridin,  $R_\alpha$ -Solanin = 1,1 in Essigester/Pyridin/Wasser 5:2:1, enthält im Trisaccharid-Rest 1 Glucose und 2 Rhamnosene. Leptinin II,  $C_{45}H_{73}NO_{16}$ , Fp  $\sim 255^\circ C$ ,  $[\alpha]_D = -62^\circ$  in Pyridin,  $R_\alpha$ -Solanin = 0,65, enthält 1 Galactose, 1 Glucose, 1 Rhamnose. Bei schonender Aufarbeitung der Blätter wurde ein Teil von Leptinin I als krist. Ester-glykosid (Leptin I) erhalten,  $[\alpha]_D = -85^\circ$  in Pyridin,  $R_\alpha$ -Solanin = 2,1. Das Aglykon ist am freien Hydroxyl mit Essigsäure verestert. Leptin II,  $R_\alpha$ -Solanin = 1,3, der Essigsäureester von Leptinin II, wurde bisher nur amorph erhalten. Nach Versuchen von B. Stürckow wirkt krist. Leptin I bei einer Konzentration von  $1-2\%$  im Blatt voll fraßabschreckend auf den Kartoffelkäfer und seine Larven. Unter der Annahme, daß die Leptinine in den Blättern von *S. chacoense* als Ester-glykoside (Leptine) vorliegen, kann die Resistenz von *S. chacoense* gegenüber dem Kartoffelkäfer bzw. seinen Larven erklärt werden. In den Blättern von *S. tuberosum* wurden keine Leptinine bzw. Leptine gefunden.

W. Poethke, M. Kuntze und W. Kerstan stellten verschiedene Ester der Veratrumalkaloide Rubijervin und Jervin dar und prüften deren blutdrucksenkende Wirkung an der Katze. Rubijervin wirkte deutlich blutdrucksenkend mit 0,03 mg/kg, das Diacetat war etwa gleich gut, das Di-d,l- $\alpha$ -methylbutyrat stärker wirksam, aber wesentlich schwächer als Protoveratrin (0,001 mg/kg).

Vortr. erhielt bei der alkalischen Hydrolyse von amorphen Alkaloiden aus *Veratrum album* neben Germin eine „amorphe Alkalamin-basen-Fraktion“, die mindestens 10 verschiedene Alkamine enthält. 6 davon wurden krist. abgetrennt: Rubijervin, Isorubijervin, Jervin, ferner 3 bisher nicht bekannte Alkamine A, B und C. Alkamin A,  $C_{27}H_{43}NO_4$ , Fp =  $115-118^\circ C$  (gelbgrüne Fluoreszenz mit konz.  $H_2SO_4$ ), Alkamin B, Fp =  $259-262^\circ C$  und Alkamin C, Fp =  $215-217^\circ C$ .

P. M. Boll erhielt bei der Einwirkung von  $HNO_2$  (Verbrauch 2 Mole) auf Solanocapsin ( $C_{27}H_{43}N_2O_2$ ), dem einzigen Alkaloid in *S. pseudocapsicum*, ein ungesättigtes Nitrosamin, das mit Digitonin fällbar ist. Es wird diskutiert, daß die 3-NH<sub>2</sub>-Gruppe in eine 3 $\beta$ -OH-Gruppe umgewandelt wird und folglich Solanocapsidin ein 3 $\alpha$ -Aminosolanodan-Derivat ist, dessen wenig reaktive OH-Gruppe am C 8 oder C 9 sitzen könnte.

S. W. Pelletier erhielt bei der Dehydrierung von Rubijervin (12-Hydroxy-solanidin) 1'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren ( $C_{18}H_{18}$  und 1'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthrol-(3)  $C_{18}H_{18}O$ . Isorubijervin (18-Hydroxy-solanidin) gibt bei der Tosylierung ein quartäres Tosylat, welches in ein quartäres Jodid umgewandelt werden kann. Beide Ammoniumsalze können zu Solanidin und Pseudo-solanidin reduziert werden. Isorubijervosin, das dritte Solanidin-Alkaloid in *Veratrum*-Arten, ist ein Isorubijervin-3 $\beta$ -glucosid.

M. Alkemeyer und H. Sander isolierten aus einer wildwachsenden Art von *S. dulcamara* ein Soladulcidin-tetraosid,  $C_{50}H_{83}NO_{21}$ , Fp =  $268-270^\circ C$ ,  $[\alpha]_D = -53^\circ$ . Das Aglykon ist vermutlich 5 $\alpha$ -Solasodanol, der Zuckeranteil besteht aus 2 Mol Glucose, 1 Mol Galactose und 1 Mol Xylose.

Aus angepflanzter *S. dulcamara* erhielten sie ein Aglykon, dessen Chromogen mit konz.  $H_2SO_4$  je ein Absorptionsmaximum bei 300 m $\mu$  und bei 450 m $\mu$  hat und vermutlich mit dem von Boll und Rasmussen isolierten Soladulcamarin (Fp =  $220-222^\circ C$ ) identisch ist.

P. Tuzson erhielt ebenfalls aus *S. dulcamara* das Aglykon Soladulcidin, und K. Schreiber isolierte dessen Tetraoside, Trisaccharide

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. I. Löw, diese Ztschr. 69, 236 [1957].

und andere niedere Glykoside. Er fand in den Blättern von *S. amatum* 0,2% (bezogen auf Trockengewicht) Solasodin-glykoside mit den Zuckerbausteinen Glucose, Rhamnose und Xylose. Er erhielt aus *S. auriculatum* Solasodin, aus *S. demissum* Demissin und Tomatin, aus *S. polyadenium* ein Tomatidin-glykosid (Zuckeranteil 1 Mol Glucose, 2 Mol Xylose), aus *S. nigrum* Solasonin, Solamargin und Solasodamin (Solasodin + Glucose, Rhamnose und Xylose) in wechselnden Mengen je nach Herkunft der Pflanzen. Von den untersuchten Herkünften waren 10% alkaloidreich, 30% alkaloidarm und 60% alkaloidfrei. Dies dürfte im Hinblick auf die Solasodin-Gewinnung (Ausgangsstoff zur Darstellung von Steroidhormonen) von Interesse sein, da der feldmäßige Anbau von *S. aviculare* in Deutschland nicht möglich ist. Die papierchromatographische Unterscheidung und auch die präparative Trennung von sekundären und tertiären Alkaloid-Aglykonen führte Vortr. durch Behandeln mit  $NaNO_2 + HCl$  in Dioxan durch. Die gebildeten Nitrosamine können aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden. Zum Nachweis der Alkaloide auf dem Papier ist  $SbCl_5$  in Chloroform gut geeignet oder Paraformaldehyd in 70-proz. Phosphorsäure.

Als Rohstoff für die Steroidhormon-Gewinnung ist auch das Tomatin, das  $C_{27}$ -Steroid-alkaloid-glykosid der *S. lycopersicon*-Arten einigermaßen interessant. B. Camerino berichtete über die Züchtung von Tomatenpflanzen mit höherem Tomatin-Gehalt, über Extraktionsmethoden und Versuche zur Synthese der Substanzen L und Dihydro- und  $\Delta^1$ -S von Reichstein aus  $\Delta^16$ -Pregnenolon, dem Abbauprodukt von Tomatidin, sowie über die mikrobiologische Umwandlung in Prednisolon. Bei dem acetylytischen Abbau von Tomatidin nach Kuhn und Löw ist die Seitenkette intermediär esterartig am C 16 gebunden. P. Tuzson entfernte sie durch Verseifen mit  $Ca(OH)_2$  und führte das  $\Delta^16$ -allo-Pregnenolon über die Tribrom-Verbindung in Progesteron über.

Nach V. Šicho hemmt Tomatin unter aeroben Bedingungen den  $O_2$ -Verbrauch von *Escherichia coli*. Dieses wird durch die Hemmung von Äpfelsäure-dehydrogenase erklärt. Sie kann durch Zusatz von DPN aufgehoben werden.

H. Sander und B. Angermann implantierten Tomatin in reife Tomatenfrüchte und isolierten neben unverändertem Tomatin ein Glykosid, das offenbar im Tomatidin-Anteil hydriert ist. Dasselbe „hydrierte“ Tomatidin entsteht auch aus Tomatidin mit Ascorbinsäure unter Luftabschluß.

Hinsichtlich der gewünschten  $\Delta^4$ -Doppelbindung in den Steroidhormonen ist das  $\Delta^5$  ungesättigte Solasodin ein besserer Ausgangsstoff als das gesättigte Tomatidin. Im Gegensatz zu diesem ist Solasodin sehr schwer acetylierbar. L. G. Toldy führte das auffällig verschiedene chemische Verhalten in der Seitenkette bei Tomatidin und Solasodin bzw. 5 $\alpha$ -Solasodanol nur auf den Konfigurationsunterschied am C 25 zurück. Tomatidin gehört zur 25-L-Reihe, Solasodin zur 25-D-Reihe. Aus Analogie zu den  $C_{27}$ -Sapogeninen nimmt er eine übereinstimmende Konfiguration am C 22 an, was für die Sapogenine chemisch bewiesen worden ist. Darüber berichtete u. a. R. K. Callow ausführlich.

K. Schreiber acetylierte Solasodin zu 3,16-Diacetyl-pseudosolasodin mit Essigsäure-anhydrid in Eisessig +  $ZnCl_2$ . Bei Acylierung mit länger-kettigen Säuren gelang ihm der Abbau zu Acyl-pregnadienolen mit 75–80% d. Theorie. Ähnlich verfährt Y. Sato.

P. Tuzson acetylierte Solasodin mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Triäthylamin zu O,N-Diacetyl-solasodin, lagerte in Eisessig in die Pseudoverbindung um und baute mit  $CrO_3$  zum Pregnadienol ab. Die besten Ausbeuten an O,N-Diacetyl-solasodin erzielten P. Bile und P. Tuzson durch Behandeln mit Ketten. Bei  $0^\circ C$  entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute N-acetyl-solasodin, aus diesem dann mit Essigsäure-anhydrid die Diacetyl-Verbindung. Die Entacylierung des Oxydationsproduktes am C 16 wurde durch Kochen in 95-proz. Essigsäure erreicht. Z. Čekan, K. Syhora und S. Heřmánek entacylierten am C 16 mit Natriumhydrid in Toluol und erhielten so Pregnadienol. E. Lábler und V. Černý acetylierten Solasodin mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin unter Zusatz einer starken tert. Base und bauten zu Pregnadienol mit Ausbeuten bis zu 58% ab. N. N. Suworow berichtete über den Großanbau von *S. aviculare* in Rußland zur Gewinnung von Solasodin. Die höchsten Ausbeuten an Diacetyl-solasodin erhielten sie mit Essigsäure-anhydrid in Toluol in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalioxyden. Nach Umlagerung in die Pseudoverbindung wurde zu Pregnadienol abgebaut und dieses weiter in Progesteron und Corticoide umgewandelt. Die Einführung der 11 $\alpha$ -Hydroxyl-Gruppe geschah mikrobiologisch.

A. R. Gussewa studierte die Biosynthese von Solanin und Chaconin in Kartoffelkeimen mit radioaktivem Acetat. Die Radioaktivität des gebildeten Chaconins ist doppelt so hoch wie die des gebildeten Solanins. Bei gewöhnlicher Beleuchtung wird der radioaktive Kohlenstoff vorwiegend in das Aglykon eingebaut, bei der Anzucht der Pflanzen im Dunkeln findet eine gleichmäßige Verteilung auf Zuckeranteil und Aglykon statt.

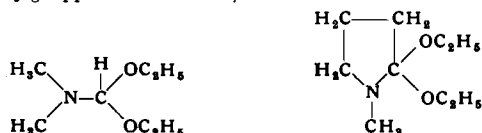
I. Gyenes führte quantitative Bestimmungen von Tomatin und Solasonin durch Lösen in Tetrachlorkohlenstoff/Phenol (4:1) bzw. von Tomatidin und Solasodin in Tetrachlorkohlenstoff und Titration mit 0,005 n p-Nitro-toluolsulfonsäure in Chloroform (Indikator Dimethylgelb) durch. Der Glyko-alkaloid-Gehalt von Drogen wurde im Mikromaßstab mit einer Genauigkeit von  $\pm 3\%$  bestimmt. [VB 221]

## GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 1. Juni 1959

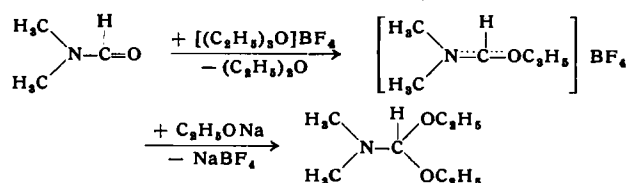
H. MEERWEIN, Marburg/L.: Über Säureamid-acetale und Lactam-acetale, zwei neue Klassen von Orthosäure-Derivaten.

Als Säureamid-acetale und Lactam-acetale werden Abkömmlinge der Säureamide und Lactame bezeichnet, in denen die Carbonylgruppe acetalisiert ist, z. B.:



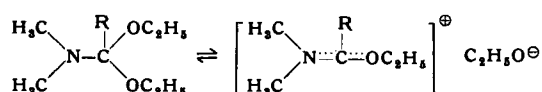
Dimethylformamid-diäthylacetal N-Methylpyrrolidon-diäthylacetal

Man erhält diese bisher unbekannte Klasse von Verbindungen durch Alkylierung der Säureamide bzw. Lactame mit Trialkyloxonium-fluoroboraten und Umsetzung der entstehenden Carboxonium-fluoroborate mit Natrium-alkoholaten, z. B.:

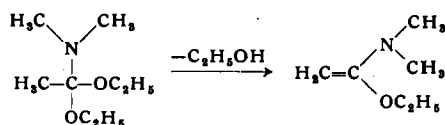


Durch ihre ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit übertreffen diese Verbindungen die  $\alpha$ -Aminoäther, mit denen sie am nächsten verwandt sind, in ähnlicher Weise wie die Orthosäureester die Acetale. Sie werden durch kurzes Schütteln mit Wasser hydrolysiert, lassen sich leicht durch Erhitzen mit höher siedenden Alkoholen umacetalisieren und kondensieren ohne Mitwirkung eines Katalysators mit allen Verbindungen, die eine labile  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{CH}_2$ -Gruppe besitzen, unter Bildung von Dialkylamino-methylen-Verbindungen.

Diese große Reaktionsfähigkeit gegenüber allen nucleophilen Agentien ist auf eine mehr oder weniger weitgehende Ionisation der Säureamid-acetale und Lactam-acetale zu Alkoholaten stark mesomerie-stabilisierter Carbonium-Immonium-Oxonium-Ionen zurückzuführen:



Das aus Dimethylacetamid hergestellte N,N-Dimethylacetamid-diäthylacetal spaltet bei der Destillation ein Mol Äthanol ab unter Bildung einer Verbindung, die nach Konstitution und Eigenschaften den Keten-acetalen nahesteht:



Alle beschriebenen Reaktionen können auch mit vinylogenen und phenylogenen Säureamiden, z. B. dem 1-Dimethylamino-buten(1)-on und dem Michlerschen Keton, durchgeführt werden. [VB 214]

## GDCh-Ortsverband Nordbayern

Erlangen, am 4. Juni 1959

H. BRÜNNER, Rheinfelden: In der Flamme gewonnene, hochdisperse Metalloxyde als definierte Bausteine in Kolloidsystemen mit organischen und anorganischen Dispersionsmitteln.

Durch Flammenhydrolyse werden, meist aus den Chloriden, die hochdispersen Oxyde  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  gewonnen. Die Teilchen haben einen Durchmesser von ca. 10–40  $\mu$  und liegen im Bereich der Kolloide (1 bis 100  $\mu$ ). Bisher größte Bedeutung hat das durch Flammenhydrolyse gewonnene  $\text{SiO}_2$  – Handelsname Aerosil® – erlangt. Es zeichnet sich aus durch:

1. Kugelförmige Teilchen einheitlicher Abmessung (mittlerer Teilchendurchmesser ca. 15  $\mu$ ). – 2. Reproduzierbare Oberfläche;

keine Poren, daher volle Aktivität der gesamten kugelförmig ausgebildeten Oberfläche. Beweis: Aus elektronenoptischen Aufnahmen berechnete Oberfläche und BET-Oberfläche stimmen überein. – 3. Hohe chemische Reinheit (Gehalt an  $\text{SiO}_2 > 99.8\%$ ). – 4. Röntgenamorph; daher veranlaßt es keine Silicose. – 5. Brechungsindex 1,452; daher klarsichtige Dispersionen in vielen organischen Flüssigkeiten, deren Brechungsindex in dieser Größenordnung liegt.

1 Mol Aerosil® enthält ca.  $10^{19}$  Primärteilchen. Je nach Wahl der Herstellungsbedingung ist die Teilchengröße und damit die Oberfläche variierbar von 50–450  $\text{m}^2/\text{g}$ . Mittels dieser definierten Partikel gelingt die Herstellung reproduzierbarer Kolloidsysteme. In praktisch allen flüssigen Dispersionsmitteln kann das Fließverhalten beeinflußt werden (Thixotropierung; Gel-Bildung). Auf Grund experimenteller Erfahrung lassen sich die Dispersionsmittel in zwei Gruppen ordnen. Gruppe 1 bildet mit 5 bis 10 Gew.-% Aerosil (200  $\text{m}^2/\text{g}$  Oberfläche) formbeständige Systeme (Beispiele: Chlorkohlenwasserstoffe, Paraffinkohlenwasserstoffe, Benzol, Chlorbenzole, konz. Schwefelsäure). Gruppe 2 erreicht erst bei 15 und mehr Gew.-% Aerosil Formbeständigkeit (Beispiele: Wasser, Dioxan, ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Ester). Auch in Gruppe 2 kann bereits mit 5 bis 10 % Aerosil Gel-Bildung herbeigeführt werden, z. B. durch Zusatz von 1 % alkoholischer Kalilauge und ähnlichen basischen Verbindungen. In Gruppe 1 sind diese Verbindungen unwirksam. – Eine Arbeitsgruppe der Degussa beschäftigt sich mit der theoretischen Deutung dieser Befunde. [VB 211]

## GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

Mainz, am 11. Juni 1959

ROLAND MAYER, Tharandt/Dresden: Modellversuche zur natürlichen Photosynthese.

Aus dem lamellaren Aufbau der Photosynthese-Zentren in der Pflanzenzelle, der Mindest-Lamellengröße für die Hill-Reaktion und den Vorstellungen über den Energieleitungs-Mechanismus (z. B. von O. Neunhoffer) ergibt sich, daß in einem Modell für Versuche in vitro die möglichst dicht gepackten und gerichteten Pigmente nicht nur absorbieren, sondern auch fluoreszieren müssen.

Mit einem 2-Phasen-Modell läßt sich unter Verwendung eines Redox-Mittels, das überraschenderweise die unterschiedlichsten Potentiale aufweisen kann (Ascorbinsäure, Eisen-III-Salze, Methylenblau), mit sichtbarem Licht die photolytische Spaltung des Wassers unter gleichzeitiger Reduktion des  $\text{CO}_2$  zu Formaldehyd durchführen (mit W. Töpelmann und U. Kubasch). Das in der Pflanzenzelle an das Lamellen-Eiweiß gebundene Chlorophyll ist im Modell durch fluoreszierende Farbstoffe (wie Sudanrot) ersetzt.

Die photochemische Reduktion des  $\text{CO}_2$  zu Formaldehyd gelingt nur bei Gegenwart von Alkohol oder Zucker, wobei primär eine Bindung über die instabilen Halbestere der Kohlensäure zur Diskussion gestellt wird. Damit haben die Versuche von Baur eine gewisse Bestätigung gefunden, obwohl wir den Baur-Fricker-Effekt hauptsächlich als Photooxydation ansprechen. Formaldehyd ist kein Primär- oder Zwischenprodukt der natürlichen Photosynthese, da sich in der Pflanzenzelle die Halbestere in Hydroxysäuren umlagern.

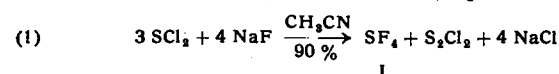
Als Vorstufe des  $\text{CO}_2$ -Eintritts in den Calvin-Kandler-Cyclus wird der Kohlensäure-halbestere des Ribulose-diphosphats an  $\text{C}_4$  diskutiert. [VB 215]

## GDCh-Ortsverband Marburg/L.

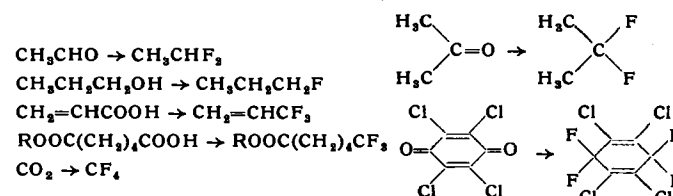
am 8. Juni 1959

V. A. ENGELHARDT, Wilmington, USA: Fluorierungsreaktionen mit Schwefel-tetrafluorid.

Schwefel-tetrafluorid (I), ein ausgezeichnetes Fluorierungsmittel für organische und anorganische Sauerstoff-Verbindungen, wird in einer neuen, einfachen Synthese nach Gl. (1) gewonnen.

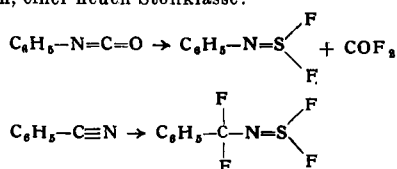


Beispiele für die Fluorierung mit  $\text{SF}_4$  sind:

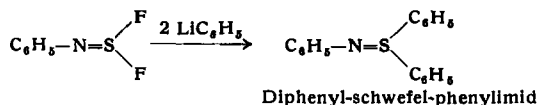




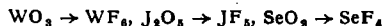
Mit Isoocyanaten und Nitrilen reagiert  $\text{SF}_4$  zu Imino-sulfodi-fluoriden, einer neuen Stoffklasse:



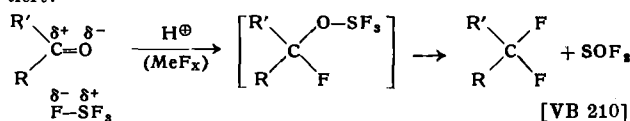
Die Fluor-Atome am Schwefel sind gegen nucleophile Gruppen (OR,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) austauschbar, z. B.:



Auch anorganische Sauerstoff-Verbindungen lassen sich mit I fluorieren:



Für die Fluorierung mit  $\text{SF}_4$  wird folgender Mechanismus diskutiert:



## Anorganisch-chemisches Kolloquium T. H. Aachen am 16. Juni 1959

U. WANNAGAT, Aachen: Untersuchungen über Wasserstoff-Verbindungen des Stickstoffs.

Bei der Zersetzung von  $\text{HN}_3$  in Glühentladungen bei 0,02 Torr bildet sich  $\text{NH}_3$  in 60-proz. Ausbeute, daneben etwa 0,1%  $\text{N}_2\text{H}_4$ ; beide Verbindungen lassen sich als Azide an einem Kühlfänger hinter der Entladung abfangen. Die Ausbeuten sind unabhängig von der Menge des gleichzeitig gebildeten tiefblauen Produkts, das Rice<sup>1</sup>) als  $\text{NH}$  oder  $(\text{NH})_x$  ansah und dessen Eigenschaften sich am besten durch eine ozon-analoge Struktur,  $\text{HN}=\text{NH}=\text{NH}$ , beschreiben lassen. Leitet man zu den Zersetzungsprodukten des  $\text{HN}_3$  Ammoniak hinzu, so steigt die Ausbeute an  $\text{N}_2\text{H}_4$  auf das 3- bis 10-fache, und sogar auf das 30-fache, wenn  $\text{HN}_3$  und  $\text{NH}_3$  gemeinsam durch die Entladung geschickt werden, übereinstimmend mit einer Reaktion  $\text{NH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$ . Die Konzentration an freien  $\text{NH}$ -Radikalen scheint aber nur gering zu sein.

Während ruhende  $\text{NH}_3$ /Luft-Gemische durch glühendes Platin nur bei 22 Vol%  $\text{NH}_3$  explosionsartig gezündet werden, entwickelt sich in strömenden Gemischen ein Explosionsgebiet, das von 22–35%  $\text{NH}_3$  und je nach Art des Pt-Katalysators bis zu Strömungsgeschwindigkeiten von 20 cm/sec reichen kann. Ein Zusatz von 5%  $\text{O}_2$  bewirkt eine weitere Ausdehnung des Explosionsbereiches bis zu 45%  $\text{NH}_3$  und Strömungsgeschwindigkeiten von 50 cm/sec; Zusätze von Wasserdampf oder  $\text{N}_2$  machen sich vor allem in einer Einschränkung zu niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten hin bemerkbar. Explosionen scheinen immer nur dann aufzutreten, wenn der  $\text{NH}_3$ -Gehalt über die für die Gleichung  $4 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$  erforderliche Menge hinausgeht und die Oberfläche des Katalysators dabei weitgehend verändert.

$\text{N}_2\text{H}_4$  läßt sich direkt mit Monochlorsilanen nur zu Verbindungen der Stoffklassen  $\text{R}_3\text{SiNHNH}_2$  und  $\text{R}_3\text{SiNHNHSiR}_3$  umsetzen; H-Atome können dabei durch Alkyl- oder Arylreste ersetzt sein<sup>2</sup>). Mit Dichlorsilanen bilden sich Ketten mit  $-\text{R}_2\text{SiNHNH}-$ -Baupgruppen sowie cyclische Dimere des 1,4-Disila-2,3,5,6-tetrazin-Systems<sup>3</sup>). Die Darstellung von Silicium-hydrazin-Derivaten mit 2 Silyl-Gruppen pro N-Atom ist mit Hilfe von  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  möglich; es konnten so dreifach silyl-substituierte oder asymmetrisch disubstituierte Hydrazine dargestellt werden. Ausgehend von  $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$  gelang die Synthese der Stoffklasse  $\text{N}(\text{SiR}_3)_3$ . [VB 216]

## Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 2. Juli 1959

W. HÜCKEL, Tübingen: Beiträge zur Konstellationsanalyse.

Die Alkoholyse von Toluolsulfonaten substituierter Cyclohexanole erweist sich für die Konstellations-Analyse als nicht brauchbar. Bei Cyclohexanolen ohne Nachbarsubstituenten reagiert zwar bei Isomeren der axiale (a-)Substituent stets etwa

<sup>1</sup>) F. O. Rice u. C. Grelecki, J. Amer. chem. Soc. 79, 1880 [1957].

<sup>2</sup>) U. Wannagat u. W. Liehr, Z. anorg. allg. Chem. 297, 129 [1958]; 299, 341 [1959].

<sup>3</sup>) U. Wannagat u. H. Niederprüm, diese Ztschr. 70, 745 [1958].

4 mal so rasch wie der äquatoriale (e), doch läßt sich ein konstanter Wert für a- oder e-Substituent bei nicht isomeren Verbindungen nicht angeben. Z. B. reagiert cis-1-Methyl-cyclohexanol-3 mit nur  $2/3$  der Geschwindigkeit von 1-tert.-Butyl-cyclohexanol-4, obwohl beide den Substituenten in e-Stellung tragen, oder cis-cis- $\beta$ -Dekalol (überwiegend e) rascher als trans-1-Methyl-cyclohexanol-3 (überwiegend a). Bei Anwesenheit eines Nachbarsubstituenten, welcher in cis-Stellung meistens eine um die Größenordnung 100 größere Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante (R. G. K.) gegenüber dem trans-Isomeren bedingt, gilt diese Konfigurations-Regel, nicht eine Konstellations-Regel. Mit der Größe des Substituenten, der als trans-Methyl die R. G. K. des Cyclohexanols infolge sterischer Hinderung auf etwa  $1/4$  herabdrückt, nimmt in der trans- wie in der cis-Reihe die R. G. K. zu, deren Unterschiede häufig nicht durch Unterschiede in den Aktivierungsenergien bestimmt sind. Neben der Ätherbildung durch Substitution tritt bei der Solvolyse eine Abspaltung ein, die bei cis-ständigem Substituenten immer zum  $\Delta^1$ -Kohlenwasserstoff, in der trans-Reihe in wechselndem Verhältnis zum  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Kohlenwasserstoff führt; ihre Richtung kann zum mindesten in letzterem Falle nicht durch e- oder a-Lage des Toluolsulfonat-Restes erklärt werden. Bei mehreren Substituenten werden die Verhältnisse recht unübersichtlich, wie sich am Beispiel der isomeren Menthole – Menthol- und Isomenthol-toluolsulfonat zeigen eine ungewöhnlich hohe Aktivierungsenergie – und der ihnen analogen 1,4-Dimethyl-cyclohexanole-2 zeigte. Das Neo-isomenthol (extreme cis-Form) besitzt die höchste bisher beobachtete Solvolyse-Konstante. Die Sonderstellung der 2-cis-substituierten Cyclohexanole wird dadurch erklärt, daß bei der Operation des „Umklappens“, die einen Substituenten von der e- in die a-Lage führt und umgekehrt, hier der Substituent durch eine wahre cis-Lage hindurchschwingen muß, in welcher infolge starker gegenseitiger Störung der Nachbarsubstituenten die Ionisierung besonders erleichtert ist. Damit wird auch die doppelt so hohe R. G. K. des  $1^{\circ}9^{\circ}10^{\circ}$ - $\alpha$ -Dekalols (Fp  $93^\circ\text{C}$ ) (I), dessen cis-Dekalin-Ringsystem viel beweglicher ist als das seines langsamer reagierenden Isomeren  $1^{\circ}9^{\circ}10^{\circ}$  (Fp  $49^\circ\text{C}$ ) (II), verständlich. Dies widerspricht auch der Konstellationsanalyse auf Grund der Verseifung der Carbonsäure-ester, nach der I das Hydroxyl in e-, II in a-Lage haben sollte. Das Versagen der konstellations-analytischen Betrachtungen bei der Solvolyse von Toluolsulfonaten wird darauf zurückgeführt, daß hier ein Angriff direkt an dem Zentrum stattfindet, an welchem die Konstellation ermittelt werden soll. [VB 226]

## GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

Tübingen, am 26. Juni 1959

F. E. WITTIG, München: Neuere Ergebnisse der Thermochemie der metallischen Systeme.

Durch die Entwicklung von auf 1% genauen, elektrisch eichbaren Hochtemperatur-Kalorimetern durch Kleppa in Chicago und Wittig in München ist es möglich geworden, geringe Reaktionswärmen der Größenordnung 200 Joule bei Temperaturen bis  $1000^\circ\text{C}$  auf 1% genau zu bestimmen und noch sehr kleine Wärmemengen bis zu 5 Joule nachzuweisen. Technische Voraussetzung war die Ausschaltung von Kriechströmen und die Entwicklung von auf einige tausendstel  $^\circ\text{C}$  konstanten Hochtemperatur-Thermostaten, die nach Kleppa nach dem Tianschen Prinzip und nach Wittig durch elektronische Modulationsregler erzielt wurde.

Mit Hilfe dieser Geräte wurden die Bildungswärmen fester Hume-Rothery-Phasen der Systeme Ag–Zn und Ag–Al durch Lösungs-Kalorimetrie in flüssigem Zink bestimmt. Die Bildungswärmen durchlaufen mit zunehmender Konzentration der Valenzelektronen zunächst ein Minimum und steigen dann bei zunehmender Auffüllung der Brillouin-Zonen mit steigender Valenzelektronen-Konzentration nach positiveren Werten an, bis das Gitter instabil wird. In der  $\gamma$ -Phase verläuft der Abfall zum Minimum sehr steil. Die Änderungen der Bildungswärme mit der Valenzelektronen-Konzentration sind jedoch sehr klein (einige 100 cal/g-At). Die Tatsache, daß die Valenzelektronen-Konzentration ihren Einfluß hauptsächlich in den Hume-Rothery-Systemen ausübt und sonst nur noch etwas bei den Laves- und  $\sigma$ -Phasen bemerkbar ist, könnte durch die geringe Bildungswärme der Hume-Rothery-Phasen bedingt sein, deren Änderungen mit der Valenzelektronen-Konzentration noch von Bedeutung sind, während bei Phasen höherer Bildungswärme diese kleinen Effekte keine sonderliche Rolle mehr spielen können.

Im flüssigen Zustand wurden die Mischungswärmen in allen binären Systemen der B-Metalle Zink, Cadmium, Quecksilber, Indium, Thallium, Zinn, Blei, Antimon und Wismut bestimmt und in den sog.  $\xi$ -Funktionen gemäß  $\xi = H_M/x(1-x)$  auf die Zahl der

rein statistisch verteilten A-B-Bindungen bezogen<sup>1)</sup>. Durch Zusammenfassung der  $\xi$ -Kurven zu homologen Reihen, in denen jeweils ein B-Metall als ständige Randkomponente A mit allen anderen B-Metallen als variable zweite Randkomponente B kombiniert wird, läßt sich zeigen, daß die  $\xi$ -Kurven nach Lage und Gestalt in regelmäßiger Weise von der Position beider Partner im Perioden-System und damit wohl von den chemischen Parametern abhängen. Es konnten daher empirische Regeln, insbesondere für Vorzeichen und ungefähre Größe der Mischungswärmen, aufgestellt werden, die sich auch auf die Zustandsdiagramme der festen Systeme anwenden lassen (beispielsweise auf die von *Thurmond* untersuchten Systeme des Germaniums mit den Metallen der Gruppe IIIb). Es scheint daher eine Korrelation der Mischungswärmen und der freien Enthalpien gegeben zu sein, wie nach Berechnungen von *Prigogine* zu erwarten. Eine diesen Ansätzen entsprechende Korrelation der Mischungswärme mit dem Exzeßvolumen im System Cadmium-Wismut ließ sich im ganzen Konzentrationsbereich nachweisen. [VB 222]

Tübingen, am 8. Juli 1959

F. LINGENS, Tübingen: Über die Biosynthese des Tryptophans.

Indolyl-3-glycerin-1-phosphorsäureester wurde durch Umsetzung von Indolyl-3-glyoxyldiazomethan mit Phosphorsäure und anschließender Reduktion dargestellt.

<sup>1)</sup> Vgl. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 327 [1959].

Um festzustellen, ob eine Tryptophan-Biosynthese aus Indolyl-3-glycerin-1-phosphorsäure-ester<sup>2)</sup> unter Erhalt der C<sub>3</sub>-Seitenkette möglich ist, wurden Tryptophanol-phosphorsäure-ester, Tryptophanol und Tryptophanal synthetisiert. Sie erwiesen sich im Wachstumstest bei 36 tryptophan-abhängigen Mikroorganismen aus 7 Gattungen als unwirksam.

Die Reduktion von Tryptophan-methylester mit LiAlH<sub>4</sub> ergab kristallisiertes Tryptophanol. Dessen N-Benzyliden-Derivat ließ sich mit Imidazolyl-(1)-phosphorsäure-dibenzylester phosphorylieren. Hydrolyse des (N-Benzyliden-tryptophanol-phosphorsäuredibenzylesters und Hydrogenolyse des Tryptophanol-phosphorsäure-dibenzylesters lieferte Tryptophanol-phosphorsäure-ester. Durch Reduktion von Tryptophan-methylester mit Na-Amalgam gelang die Darstellung von Tryptophanal.

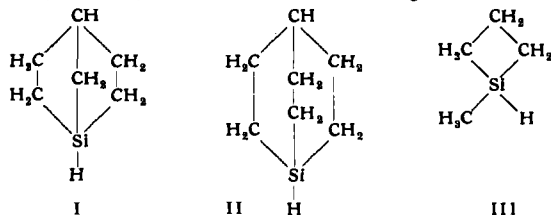
Aus den Kulturmedien von Tryptophan-Mangelmутanten von *Salmonella typhimurium* konnte N-(o-Carboxyphenyl)-fructosylamin isoliert werden. Tryptophan-Mangelmутanten von *Saccharomyces cerevisiae* lieferten an das Medium 1-(o-Carboxyphenyl-amino)-1-desoxy-fructose. Diese Verbindung wurde durch Umsetzung von Anthranilsäure mit 4.6-Benzal-glucose, *Amadori*-Umlagerung der 4.6-Benzal-glucosyl-anthranilsäure und Abspaltung des Benzal-Restes synthetisiert. [VB 223]

<sup>2)</sup> Vgl. dazu F. Lingens u. H. Hellmann, diese Ztschr. 69, 97 [1957] u. F. Lingens, H. J. Burkhardt, H. Hellmann u. F. Kaudewitz, Z. Naturforsch. 12b, 493 [1957].

## Rundschau

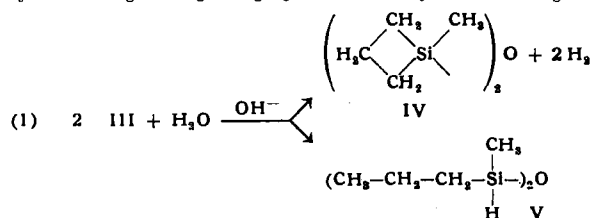
Das dielektrische Analogon der Strömungsdoppelbrechung<sup>1)</sup> untersuchten H. Hartmann und R. Jaenicke an einer Reihe von niedermolekularen, polaren und unpolaren Flüssigkeiten. Wie die Strömungsdoppelbrechung beruht ihr dielektrisches Analogon auf der partiellen Orientierung anisotroper Partikel im Strömungsfeld. Bei unpolaren Systemen sollte nur eine Deformationselektropolarisation auftreten und diese im quasistatischen elektrischen Feld die gleiche Größe besitzen wie im hochfrequenten Wechselfeld des Lichts. Bei polaren Flüssigkeiten kommt noch der Anteil der Orientierungselektropolarisation hinzu, der sich im quasistatischen elektrischen Feld bemerkbar machen und demnach zu anderen Ergebnissen als die Strömungsdoppelbrechung führen muß. Zur Messung wurde in der Flüssigkeit eine laminare Strömung mit hohem Geschwindigkeitsgradienten  $G$  (bis  $10^4 \text{ sec}^{-1}$ ) und ein zu  $G$  paralleles elektrisches Feld erzeugt. Dann sollte die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  mit wachsendem  $G$  und steigender Temperatur abnehmen. Die Voraussagen wurden durch die Messungen weitgehend bestätigt. Bei unpolaren Flüssigkeiten ließen sich die Ergebnisse auch quantitativ gut interpretieren. Die Abnahme von  $\epsilon$  erfolgt proportional zu  $G$ ; die Temperaturabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors  $K = -\Delta\epsilon/G$  („dynamoelektrische Konst.“) ließ sich bei Benzol durch die mit fallender Temperatur zunehmende Nahordnung in der Flüssigkeit deuten. Polare Flüssigkeiten konnten aus apparativen Gründen nur in verdünnter Lösung gemessen werden. Der Effekt ist gegenüber unpolaren Verbindungen vergleichbarer geometrischer Anisotropie um einen Faktor 2 bis  $\sim 10$  größer. Zwischen  $\Delta\epsilon$  und  $G$  besteht wieder ein linearer Zusammenhang, der die Definition von  $K$  auch im Falle polarer Flüssigkeiten gestattet. Das anomale Verhalten von Benzylalkohol (negatives  $K$ , d. h. Zunahme von  $\epsilon$  mit wachsendem  $G$ ) wird durch das Aufbrechen der in verdünnter Lösung vorliegenden dimeren Assoziate unter der Wirkung der durch  $G$  bedingten Scherkräfte gedeutet. (Z. physik. Chem. Neue Folge 19, 327 u. 348 [1959]). — Ko. (Rd 725)

Mechanismus und Stereochemie der alkalischen Hydrolyse von Trialkylsilanen untersuchten L. H. Sommer und Mitarbeiter. In Anlehnung an die *Barlett*schen Arbeiten über Reaktionen am Brückenkopf-C-Atom bicyclischer Verbindungen wurde die basenkatalysierte Hydrolyse zweier Verbindungen (I, II) mit Brückenkopf-Si-Atom sowie einer Verbindung (III) mit kleinem C-Si-C-Winkel (etwa  $80^\circ$ ) untersucht. Die Geschwindigkeit der Reaktion

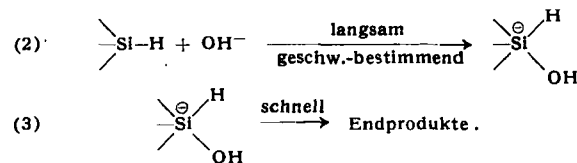


<sup>1)</sup> Vgl. auch Z. physik. Chem. Neue Folge 6, 220 [1956]; R. Jaenicke, ebenda 19, 315 [1959].

zwischen R<sub>3</sub>SiH und OH<sup>-</sup> (95% Äthanol, 35 °C) ist bei I und II gegenüber Triäthylsilan und monocyclischen Fünf- und Sechsringsilanen stark erhöht. Dadurch ist gezeigt, daß Angriff von hinten und Konfigurationsumkehr am Si-Atom nicht notwendig sind. Dieser Unterschied zwischen dem Brückenkopf-Si- und dem Brückenkopf-C-Atom läßt sich durch die Teilnahme der leeren d-Bahnen des Siliciums an der Reaktion deuten, die die Annäherung der Base in Richtung einer hybridisierten sp<sup>3</sup>d-Bahn gestattet. Im einzelnen sind zwei Möglichkeiten denkbar: ein Übergangszustand mit pentacovalentem Si oder Bildung einer energiereichen Si(V)-Zwischenstufe. Zur Klärung dieser Frage wurde die basenkatalysierte Solvolyse des 1-Methyl-1-sila-cyclobutans (III) untersucht, die gemäß Gl. (1) zwei Produkte liefert. IV entsteht durch normale Hydrolyse der Si-H-Bindung, V durch hydrolytische Ringöffnung des gespannten Sila-cyclobutan-Ringes. Die



Si-H-Bindung in V ist sehr stabil und reagiert bei der niedrigen OH<sup>-</sup>-Konzentration nicht weiter. Messung der Geschwindigkeitskonstante ( $k_1$ ) des Zerfalls von III, sowie des Verhältnisses der Produkte IV:V an der einfachen und an der am Si deuterierten Verbindung ergab, daß das Verhältnis IV:V durch den Deuterium-Isotopeneffekt bedeutend stärker beeinflusst wird als  $k_1$ . Dieses Ergebnis läßt sich nur deuten durch die geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines Si(V)-Zwischenproduktes (Gl. (2)) und dessen raschen Zerfall in die Endprodukte (Gl. (3)):



(135. Meeting der Amer. chem. Soc., April 1959, 22M/24M, Nr. 62/63). — Ko. (Rd 764)

Linde veröffentlicht Herstellungsprozeß für Molekularsiebe. In zwei US-Patenten (2882243 und 2882244) wird die Darstellung der beiden Haupttypen Zeolite A und Zeolite X beschrieben. Beide sind Natrium-aluminium-silicate; für ihre Zusammensetzung wird als Beispiel angegeben: Zeolite A, 0,99 Na<sub>2</sub>O:1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1,85 SiO<sub>2</sub>:5,1 H<sub>2</sub>O und Zeolite X 0,9 Na<sub>2</sub>O:1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2,5 SiO<sub>2</sub>:6,1 H<sub>2</sub>O. Als Ausgangsmaterial dienen z. B. Natriumhydroxyd, Natriumaluminat und Natriumsilicat, die in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur