

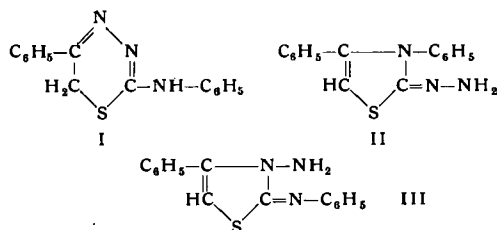
# Chemie-Dozenten-Tagung in der DDR

Halle/Saale, vom 24. bis 26. Juni 1959

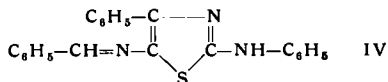
Aus den Vorträgen:

**E. BULKA**, Greifswald: *Über die Kondensation von Thiosemicarbaziden mit aromatischen  $\alpha$ -Halogenketonen.*

Bei der Kondensation von 4-Phenyl-thiosemicarbazid mit  $\omega$ -Brom-acetophenon entsteht neben 2-Phenylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin (I) entgegen den Angaben von P. K. Bose<sup>1)</sup> nicht das 3,4-Diphenyl-thiazolon-(2)-hydrazon (II), sondern das 3-Amino-4-phenyl-thiazolon-(2)-phenylimid (III):



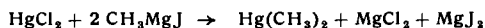
II ist nur über das entsprechende Aceton-azin durch vorsichtige Hydrolyse zugänglich und gibt eine p-Nitrobenzal-Verbindung, die auch direkt aus p-Nitrobenzaldehyd-4-phenyl-thiosemicarbazon und  $\omega$ -Brom-acetophenon entsteht. Die Konstitution von III geht einmal aus der Umsetzung mit p-Nitrobenzaldehyd zur Schiffschen Base hervor, die nicht identisch ist mit der aus II und p-Nitrobenzaldehyd resultierenden p-Nitrobenzal-Verbindung. Zum anderen konnte III mit salpetriger Säure desaminiert und über die 5-Nitroso-Verbindung durch Reduktion und Umsetzung mit Benzaldehyd in ein 5-Benzal-amino-Derivat IV überführt werden, das sich auch aus dem 2-Anilino-4-phenyl-thiazol erhalten ließ.



Damit muß die von Bose bei der Einwirkung von konz. Salzsäure auf I beobachtete Umlagerung nunmehr im Sinne I  $\rightarrow$  III interpretiert werden. Ferner ließ sich zeigen, daß II gleichfalls unter dem Einfluß von konz. Salzsäure eine Umlagerung in III erleidet. Diese Tatsachen stehen in guter Übereinstimmung mit dem von uns für die Kondensation von Thiosemicarbazid mit aliphatischen  $\alpha$ -Halogenketonen aufgestellten Reaktionsmechanismus<sup>2)</sup>.

**URSULA DREHMANN**, Zeuthen b. Berlin: *Über die Darstellung von Dimethyl-quecksilber-203 hoher spezifischer Aktivität.*

Für Wilsonkammer-Untersuchungen der Korrelation Konversionselektron/ $\beta$ -Strahlung von Quecksilber-203 synthetisierten Votr. Dimethyl-quecksilber, indiziert mit <sup>203</sup>Hg, Kp 91 °C. Nach



wurde Quecksilber-dimethyl mit <sup>203</sup>Hg von der spezifischen Aktivität 0,4 mC/g erhalten. (Chemische Ausbeute: 40%, Isotopenausbeute: 38,2%). Eine Erhöhung der spezifischen Aktivität auf 1 mC/g war möglich durch Neutronen-Bestrahlung von HgNH<sub>2</sub>Cl, aus dem <sup>203</sup>Hg nach Zugabe von kleinen Mengen HgCl<sub>2</sub> durch Äther extrahiert und mit Grignard-Reagenz umgesetzt werden konnte. Die Synthese wurde im 6 mmol-Maßstab ausgeführt. Der Zufluß der ätherischen HgCl<sub>2</sub>-Lösung zum Grignard-Reagenz ließ sich so regulieren, daß heftige Reaktionen und dadurch mögliche Verluste vermieden wurden. Die Bestimmung des Quecksilber-Gehalts und der Aktivität des Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erfolgte nach Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure als HgPy<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**H. FÜRST** und **U. HAUG**, Dresden: *Über Pyridin- und Chinolin-acetylene.*

Die Gruppe der Monopyridin- bzw. Chinolin-acetylene ist mit Ausnahme des Pyridin-3-acetylen, das 1935 von **Alberts** und **Bachmann** hergestellt wurde, in der Literatur noch nicht beschrieben. Nunmehr wurden Pyridin-2-acetylen, Pyridin-4-acetylen, Chinolin-3-acetylen, Chinolin-4-acetylen, Chinolin-5-acetylen, Chinolin-6-acetylen, Chinolin-7-acetylen und Chinolin-8-acetylen

hergestellt und spektroskopisch rein isoliert. Die Darstellung der in 2- und 4-Stellung substituierten Verbindungen ist besonders schwierig und gelingt nur in geringen Ausbeuten. Die Pyridin- und Chinolin-acetylene liegen nach Ausweis der IR-Spektren im festen Zustand und in Lösungen höherer Konzentration als Assoziat unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{N} <$  vor. Zwischen dem Assoziationsgrad und der Verschiebung bzw. Aufspaltung der  $\text{C}=\text{H}$ -Valenzschwingung bei 3300  $\text{cm}^{-1}$  besteht ein enger Zusammenhang. Durch Auswertung der UV-Spektren der Pyridin-acetylene lassen sich Angaben über die Struktur der Assoziat machen. Pyridin-2- und -3-acetylen bilden ein ebenes starres Assoziat aus zwei Molekülen, während Pyridin-4-acetylen ein ketten- oder ringförmiges Assoziat aus mehreren Molekülen bildet.

**R. GEYER**, **K. DOERFFEL** und **H. KIRST**, Halle/Saale: *Ein einfaches Verfahren der spektrochemischen Lokalanalyse.*

Die spektrochemische Lokalanalyse läßt sich vereinfachen, wenn man an Stelle des üblichen durchbohrten Quarz- oder Glimmer-Plättchens die Probenoberfläche mit Hochspannungsisolierlack überzieht und an der gewünschten Stelle mit der Spitze der Gegenelektrode ein Loch in die Lackseicht sticht. Die Art des Lackes ist ohne Einfluß, allerdings muß man ihn vorher auf Schwermetalle prüfen. Einmaliges Lackieren der Probe ergab eine Schicht von 0,10 mm Stärke, Schwankungen um  $\pm 0,03$  mm wirken sich auf das Resultat nicht aus. Zur Anregung kann der übliche *Feußner*-Funkenerzeuger benutzt werden, wobei man mit möglichst kleiner Kapazität arbeitet. Mit dem Verfahren lassen sich die Abfunkstellen bis auf 0,3 mm Durchmesser begrenzen, der geringstmögliche Abstand zweier Funkenflecke beträgt 0,75 mm. Mangan-Bestimmungen in Stahl (Untersuchung von Schweißnähten) ergaben eine Standardabweichung von 6,5% (rel.).

**H. KRISTEN** und **H. WIGERT**, Rostock: *Eine neue Synthese von  $\omega$ -Desoxy-zuckern* (vorgetr. von H. Kristen).

Zur Synthese von 5-Desoxy-pentosen werden D-Arabinose-mercaptopale bzw. 2-Desoxy-D-ribose-dimethylmercaptopal mit p-Toluol-sulfochlorid in Pyridin bei tiefer Temperatur partiell zu 5-Tosyl-pentose-mercaptopalen tosyliert. Diese können mit LiAlH<sub>4</sub> direkt zu den 5-Desoxy-pentose-mercaptopalen (I) reduziert werden. Durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid entsteht 5-Desoxy-D-arabinose (II) bzw. 2,5-Didesoxy-D-ribose (III). Oder man führt I zunächst durch Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid in absol. Methanol in Methyl-5-desoxy- $\alpha,\beta$ -D-pentofuranoside über und hydrolysiert diese mit verd. Salzsäure zu II bzw. III.

Das 2,5-Didesoxy-D-ribose-dimethylmercaptopal kann in ein kristallisiertes Bis-phenylurethan und in das 3,4-Diacetyl-2,5-didesoxy-D-ribose-mercaptopal übergeführt werden, das nach Abspalten von Mercaptan die 3,4-Diacetyl-2,5-didesoxy-al-D-ribose ergibt. Die 1,3-Diacetyl-2,5-didesoxy-D-ribofuranose wird durch Acetylieren von III gewonnen.

**H. LASKE**, Halle/Saale: *Ionenaustauscher zur Analyse von Brennstoff-Aschen.*

Die wichtigsten Komponenten von Brennstoffaschen (Fe, Al, Ca, Mg, Na, K) lassen sich mit Hilfe von Ionenaustauschern trennen. Nach Aufschluß der Asche und Entfernung des SiO<sub>2</sub> wird Fe als Chlorokomplex am Anionenaustauscher Wofatit L 150 adsorbiert, später mit 0,5n HCl eluiert. Die übrigen, durchgelaufenen Kationen werden nach Eindampfen gemeinsam am Kationenaustauscher Wofatit KPS 200 adsorbiert. Mit 0,5n HCl werden Na und K, dann mit 1n HCl Mg und zuletzt, ebenfalls mit 1n HCl, Ca und Al eluiert. Für Ca/Al ergeben sich zwei Trennmöglichkeiten: a) Man belädt den Anionenaustauscher L 150 mit Citronensäure; Al wird vom Citrat-Austauscher komplex gebunden, Ca läuft durch. Zweckmäßiger ist b), wobei man zu dem Eluat Ca/Al einen Überschuß an Äthylendiamin-tetraessigsäure (ÄDTE) gibt, aufkocht und auf pH 5 einstellt. An Wofatit KPS 200 (Na<sup>+</sup>-Form) wird Ca adsorbiert, der Al-Komplex läuft durch. Durch Rücktitration des ÄDTE mit ZnSO<sub>4</sub> kann Aldirekt bestimmt werden. — Na und K lassen sich gut an Wofatit KPS 200 (16% vernetzt) selektiv trennen. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten gelingt schnell nach Methoden der komplexometrischen Titration. Nach apparativer Vervollständigung scheint die Methode für serienmäßige Betriebsanalysen geeignet zu sein.

<sup>1)</sup> J. Indian chem. Soc. 2, 95 [1925].

<sup>2)</sup> H. Beyer, W. Lässig u. E. Bulka, Chem. Ber. 87, 1385 [1954].

G. LOSSE, Halle/Saale: *Racemalspaltung von Aminosäure- und einfachen Peptid-Derivaten.*

Zur Racemat-Trennung der Aminosäuren können mit Vorteil die Ester, Amide und Hydrazide verwendet werden. Diese basischen Aminosäure-Derivate lassen sich mit D-Weinsäure oder Derivaten der D-Weinsäure über diastereomere Salze leicht in die optischen Antipoden spalten. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß sie leicht zugängliche optisch aktive Hilfsstoffe verwendet und die Aminosäure-Antipoden in guter Ausbeute und hoher Reinheit liefert. Die Auftrennung der Aminosäureester führt direkt zu optisch aktiven Bausteinen für Peptid-Synthesen. Geprüft wurde eine Reihe von Aminosäure-alkyl-, -benzyl-, -thiophenyl- und -p-Nitro-thiophenyl-estern.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Methode besteht in der optischen Auftrennung einfacher, ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom enthaltender Peptide. So konnten mittels D-Weinsäure oder acylierten D-Weinsäuren die Ester mehrerer einfacher Di- und Tripeptide in die Antipoden getrennt und so größere Bauelemente zum Aufbau höherer Peptide gewonnen werden.

H. PRACEJUS, Halle/Saale: *Basen-katalysierte asymmetrische Synthesen mit Ketonen.*

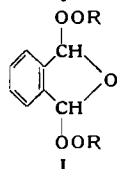
Unsymmetrisch disubstituierte Ketene (Phenyl-methyl-, Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-, Phenyl- $\alpha$ -, o-trimethylen-kenen (I)) lassen sich mit Alkoholen (Methanol, Äthanol) in Gegenwart optisch aktiver tertiärer Basen (Brucin, Acetyl-chinin, Acetylchinidin) zu partiell optisch aktiven Estern umsetzen. Bei Raumtemperatur ist die optische Reinheit der erhaltenen Ester gering (maximal 8%). Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Stereospezifität wurde am System Phenyl-methyl-kenen/CH<sub>3</sub>OH in 0,1 n Toluollösung durchgeführt. Die Temperaturfunktionen im Bereich von -110 bis +100°C zeichnen sich durch geringe Kurvenneigung bei höheren Temperaturen und einen steilen Spezifitätsanstieg bei sehr tiefen Temperaturen aus. Mit Acetyl-chinin als Katalysator läßt sich bei -110°C in Toluol/Pentan eine optische Ausbeute von 67% erzielen; das ist die höchste Spezifität, die bisher bei nicht-fermentativen asymmetrischen Katalysen beobachtet wurde. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigte auch die Spezifität der asymmetrischen Addition von (-)- $\alpha$ -Amino-äthylbenzol an Phenyl-methyl-kenen. - Die beobachteten Temperaturfunktionen lassen sich nicht oder nur in kleinen Teilbereichen durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben. Zur Deutung wird angenommen, daß bei höheren Temperaturen im aktiven Molekül-Komplex ein dem spezifitäts-bestimmenden Schritt vorgelagertes Konformations-Gleichgewicht herrscht, das bei tiefen Temperaturen „einfriert“. Der spezifitäts-bestimmende Schritt könnte unter diesen Umständen praktisch nur noch aus einer Konformation heraus erfolgen.

E. PROFFT, G. DRECHSLER und H. OBERENDER, Merseburg: *Über die Herstellung von Polybenzyl-benzolen* (vorgetr. von G. Drechsler).

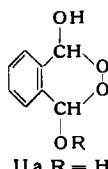
Durch Umsetzung von Tetrachlor-durol mit Benzol und einigen seiner Derivate in Gegenwart von FeCl<sub>3</sub> wurden mehrere Tetra-benzyl-benzole in befriedigender Ausbeute hergestellt. Bisher war noch keine Methode zur Gewinnung höher benzylierter Benzol-Abkömmlinge bekannt. Bei den Umsetzungen von Benzol und Derivaten mit Benzylchlorid und anderen Benzylierungs-Mitteln nach Friedel-Crafts wurden, unabhängig vom Katalysator, stets nur Diphenylmethan-Derivate, o-, m- und p-Dibenzyl-benzole und Anthracen erhalten. Auch der umgekehrte Weg, die Arylierung höher halogenmethylierter Benzol-Derivate, ist wegen der entalkylierenden und isomerisierenden Wirkung des AlCl<sub>3</sub> bisher nicht geglückt. Die Benzyl-Reste der von uns gewonnenen Tetra-benzyl-benzole stehen in 1.2.4.5-Stellung; eine Isomerisierung ist demnach nicht eingetreten. Pentacen-Derivate, die als Nebenprodukte erwartet wurden, konnten nicht isoliert werden.

A. RIECHE und MANFRED SCHULZ, Berlin: *Neue Peroxyde des Phthalans, des o-Phthal-dialdehydes und der o-Phthalaldehyd-säure.*

Durch Umsetzung von o-Phthal-dialdehyd mit Alkyl-hydroperoxyden entstanden stabile 1.3-Diperoxy-phthalane (I). Die entsprechende Reaktion mit Wasserstoffperoxyd führte zu 3.6-Dihydroxy-benzdioxin(1.2) (IIa). IIb wurde u. a. durch Erhitzen von o-Phthalaldehyd-tetramethylacetal mit Wasserstoffperoxyd gebildet.

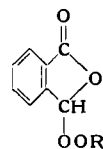


I  
R = Alkyl; Arylalkyl



IIa R = H  
IIb R = CH<sub>3</sub>

o-Phthalaldehyd-säure und 84-proz. Wasserstoffperoxyd reagieren momentan bei Anwesenheit von Spuren konzentrierter Schwefelsäure zu 3-Hydroperoxy-phthalid (IIIa). Das Lacton-hydro-



IIIa R = H

IIIb R = tert. Butyl

peroxyd bildete sich auch durch Ozonisierung von Stilben-o,o'-dicarbonsäure in Methanol, das überraschenderweise die Ozonisierung nicht beeinflusste. Aus tert.-Butyl-hydroperoxyd und o-Phthalaldehyd-säure entstand 3-tert.-Butylperoxy-phthalid (IIIb).

WINFRIED SCHÄFER, W. NUCK und H. JAHN, Erkner b. Berlin: *Papierchromatographie von Epoxyd-Verbindungen* (vorgetr. von W. Nuck).

Von zahlreichen untersuchten Nachweis-Reaktionen auf dem Papier erwiesen sich nur die folgenden als bedingt geeignet:

1. Sprühen mit Natriumthiosulfat und Nachweis der freigesetzten NaOH mit Bromthymolblau als Indikator.

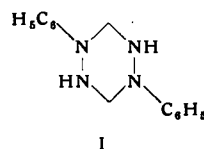
2. Umsetzung mit gasförmigem NH<sub>3</sub> zu 1.2-Hydroxy-aminen und Sprühen

a) mit Ninhydrin bzw. Ninhydrin-CdCl<sub>2</sub>; b) mit o-Aceto-acetylphenol (gelbfluoreszierende Flecke).

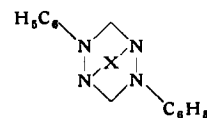
Die Reaktionen sind nicht sehr empfindlich (Nachweisgrenze 150 bzw. 50  $\gamma$ ). Da die Mehrzahl der untersuchten Epoxyde (insbes. Monoglycidäther und Epichlorhydrin) zu schnell vom Papier verdampfen, wurde versucht, die Epoxyde als Derivate zu chromatographieren. Sowohl bei der Umsetzung mit Phenolmonosulfonsäuren (z. B. Sulfosalicylsäure, p-Phenolsulfonsäure u. a.) als auch mit Pikrinsäure, Pikramid und N-Methyl-pikramid bildeten sich jeweils zwei Derivate, die sich als zwei Flecke auf dem Chromatogramm ausweisen. Die Umsetzungsprodukte mit Pikrinsäure (erhalten durch Kochen in Dioxan) werden bei einem p<sub>H</sub>-Wert  $\geq 7$  mit einer Empfindlichkeit von 1 bis 2  $\gamma$  als orangefarbener, nicht fluoreszierender und gelber, fluoreszierender Fleck sichtbar. Chromatographiert wird an mit Formamid imprägniertem Papier mit Gemischen von Cyclohexan und Toluol als Fließmittel. Bei dem so bedingten p<sub>H</sub>-Wert wird nur der orangefarbige Fleck, der eindeutig dem 1-Pikryl-3-alkyl-glycerinäther zugeordnet werden konnte, sichtbar. Auf dem Papier tritt eine irreversible Umacetylierung der 1-Pikryl-3-alkyl-glycerinäther in die 2-Pikryl-3-alkyl-glycerinäther ein.

ERNST SCHMITZ und R. OHME, Berlin: *Untersuchungen über Tetrazine.*

Formaldehyd bildet mit Phenylhydrazin Kondensationsprodukte im Verhältnis 2:2, 3:2 und 4:2 (J. Walker 1896). Die Kondensationsprodukte wurden als Abkömmlinge des Hexahydro-tetrazins erkannt (I, II, III). Die Konstitutionsbeweise basieren auf den IR-Spektren, Reduktions- und Dehydrierungsversuchen,



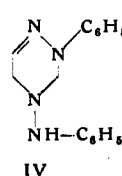
I



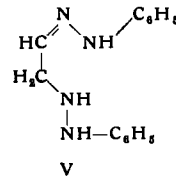
II: X = CH<sub>2</sub>

III: X = CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>

sowie auf der Überführung von I in II bzw. III, die mit weiterem Formaldehyd in beiden Fällen fast quantitativ möglich ist. Ein zu II isomeres Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Phenylhydrazin (Fp 112°C) enthält eine C-C-Verknüpfung und besitzt die Struktur IV. IV ist aus dem Weygandschen Zwischenprodukt der Osazon-Bildung (V) durch Ringschluß mit Formaldehyd



IV

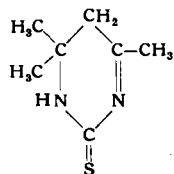


V

abzuleiten. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache bemerkenswert, daß man aus Formaldehyd und Phenylhydrazin Glyoxal-osazon erhalten kann (v. Pechmann 1897).

F. SEIDEL und W. FAATZ, Wolfen: Ein Beitrag zur gemeinsamen Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton.

Nachdem seit über 100 Jahren mehrfach versucht worden war, das Reaktionsprodukt zu identifizieren, gelang es den Vortr., dasselbe als 2-Thion-4.4.6-trimethyl-2.3.4.5-tetrahydropyrimidin zu erkennen.



Störende Nebenreaktionen und unkontrollierbare Unregelmäßigkeiten bei der Umsetzung erschweren die Aufklärung und machen das Produkt schwer zugänglich.

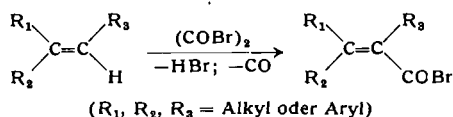
In einer Primärreaktion zwischen Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entstehen Ammoniumdithiocarbamat, Ammon-rhodanid, Kohlenoxysulfid und Ammoniumhydrogensulfid. Die Reaktion kann zugunsten des einen oder des anderen Zwischenproduktes verschoben sein, oder alle Zwischenprodukte entstehen nebeneinander. Die dadurch in der Reaktion vorhandenen Ammonium-Ionen katalysieren die Umsetzung von Aceton und Ammoniak zu Diacetonamin, das vermutlich über eine intermediäre geminale Acetonamino-hydroxy-Verbindung entsteht.

Das in der zweiten Stufe der Umsetzung entstandene Diacetonamin vermag nun unter Ringschluß mit dem primär entstandenen Ammoniumdithiocarbamat, dem Ammonrhodanid und dem Kohlenoxysulfid, bei letzterem unter weiterer Mitwirkung eines Mols Ammoniak, zum 2-Thion-4.4.6-trimethyl-pyrimidin zu reagieren. Die Reaktionen können einzeln oder nebeneinander verlaufen.

Die Untersuchungen wurden durch die starken und unangenehmen Geruchsbelästigungen von Nebenprodukten sehr erschwert. Das Pyrimidin in reiner Form ist geruchlos, besitzt jedoch einen außerordentlich bitteren Geschmack. Es kristallisiert in feinen Nadeln (Alkohol), ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in warmem Äthanol. Die Kristalle sind schwach ocker gefärbt.

W. TREIBS und H. ORTTMANN, Leipzig: Carboxylierung ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Ozalylbromid (vorgetr. von H. Orttmann).

Die Reaktion zwischen Carbonsäure-halogeniden und Oxalylbromid unter Bildung substituierter Malonsäure-Derivate<sup>3)</sup> ließ sich auch auf einige Olefine und polarisierte aromatische Verbindungen übertragen. Durch Substitution an der Doppelbindung nach:



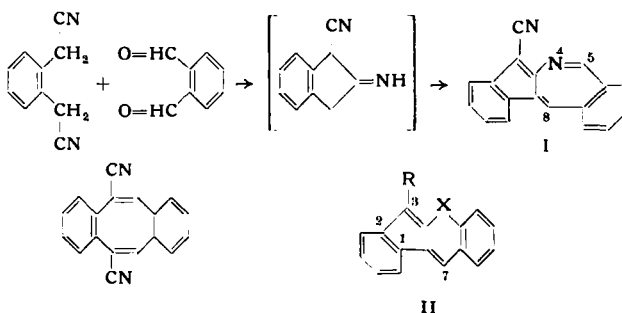
entstanden  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure-bromide, die nach Verseifung aus dem Reaktionsgemisch in Form  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Säuren isoliert werden konnten. Ausgehend von aryl-substituierten Äthylenen konnten z. B. Styrol zu Zimtsäure (Ausb. 41 %) und 1.1-Diphenyläthylen zu  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure (52 %) umgesetzt werden. Bei alkyl-substituierten Äthylenen erwiesen sich Camphen und  $\alpha$ -Methyl-camphen als sehr reaktionsfähig; beide ergaben die entsprechenden  $\omega$ -substituierten Säuren (57 bzw. 45 %). Ausgehend von cyclischen Olefinen ließen sich Cyclohexen-1-carbonsäure aus Cyclohexen (32 %), 1-Methyl-cyclopenten-2-carbonsäure aus 1-Methylcyclopenten (29 %) und Inden-2-carbonsäure aus Inden (74 %) darstellen. Von polarisierten Aromaten konnten Anthracen zu Anthracen-9-carbonsäure (62 %), Acenaphthen zu Acenaphthen-5-carbonsäure (50 %), Anisol zu Anissäure (55 %), 1-Methoxy-naphthalin zu 1-Methoxy-4-naphthoesäure (83 %) und 2-Methoxy-naphthalin zu 2-Methoxy-1-naphthoesäure (42 %) umgesetzt werden. Die Reaktion wird als elektrophile Substitution an der Doppelbindung gedeutet.

W. TREIBS und W. SCHROTH, Leipzig: I. Über Azulenole mit Stickstoff im Siebenring<sup>4)</sup>. II. Über Benzologe des Oxalens<sup>5)</sup> (vorgetr. von W. Schroth).

Das 3-Cyan-1.2;6.7-dibenz-4-azazulen (I)<sup>4)</sup> addiert an die N<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Bindung reversibel Basen wie Piperidin, Pyrrolisin usw. und C-H-acide Verbindungen wie Acetessigester, Malonsäuredinitril usw. unter Bildung farbiger Addukte. Eine zweite Art der Addition tritt z. B. mit N-Brom-succinimid (NBS) oder Bleitetraacetat ein. Das farblose NBS-Addukt spaltet thermisch in Succinimid und 8-Brom-azulenoid.

Die Entstehung von I als Nebenprodukt bei der Synthese des Dicyandibenzo-cyclooctatetraens nach L. F. Fieser und M. M.

Pechet<sup>6)</sup> wurde gedeutet durch intermediäre Cyclisierung des o-Phenylen-diacetonitrils zum 1-Cyan-2-indanon-imin und anschließende Kondensation mit o-Phthal-dialdehyd:



Das 1.2;5.6-Dibenz-oxalen (II; R = H, X = O)<sup>4)</sup>, kann elektrophile Substitutionen an C<sub>3</sub> eingehen und lithiumorganische Verbindungen unter Bindung des nucleophilen organischen Restes an C<sub>7</sub> addieren. Dehydrierung der Addukte führt zu C<sub>7</sub>-substituierten Dibenzoxalenen.

Die Stickstoff-Homologen der Pseudo-azulene, die Dibenzazalene (II; X = N-CH<sub>3</sub>; R = H: Fp 131 °C; R = CN: Fp 129 °C; R = CHO: Fp 186 °C), reagieren deutlich basischer und absorbieren im Sichtbaren längerwellig als die entsprechenden Dibenzoxalen-Derivate (II; X = O; R = H, CN, CHO), während die UV-Spektren sehr ähnlich sind.

Die direkt vergleichbaren 3-Cyan-Derivate von II und I zeigen, daß das Hetero-Atom im Siebenring die azulenoid-aromatische Natur stört, im entsprechenden Sechsering eher fördert.

H. WITZMANN und L. SCHWARZ, Greifswald: Zum Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit silber-aktivierter Calciummetaborat-Phosphore (vorgetr. von L. Schwarz).

Die Intensität der bei Erregung mit UV-Licht beobachteten gelblich-weißen Lumineszenz des silber-aktivierten Calciummetaborates fällt bei Überschreitung der zur Präparation üblichen Glühdauer stark ab. Zur Deutung dieses Verhaltens wurde an dem von H. Witzmann und H. Müller-Buschbaum<sup>6)</sup> beschriebenen Phosphor die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Durch Debye-Scherrer-Aufnahmen läßt sich zeigen, daß das pulverförmige Glühprodukt rhombisches Calciummetaborat darstellt. Nach differentialthermoanalytischen Messungen liegt diese Kristallstruktur auch im Bereich der Versuchstemperaturen von 500 bis 800 °C vor. Die Messung des elektrischen Widerstandes erfolgte in Kompensationsschaltung mittels eines Megohm-meters an Preßkörpern mit angesinterten Platinseiben. Oberhalb 600 °C ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, wenn man die spezifische Leitfähigkeit halblogarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufträgt. Dabei wird mit zunehmender Silberkonzentration das Steigungsmaß der Geraden kleiner, d. h. die Aktivierungsenergie der vorherrschenden Ladungsträger verringert sich. Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit nimmt besonders bei den von uns gewählten tieferen Temperaturen in Übereinstimmung mit den Voraussagen der Schottky-Wagenerschen Fehlordnungstheorie mit der Silberkonzentration zu und steht auch im Einklang mit Untersuchungen von K. Hauße. Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie gehorcht einem Potenzgesetz. Auf Grund der im Calciummetaborat vorliegenden Elementarzelle kann ein partieller Einbau von Silber-Ionen auf Calcium-Gitterplätzen angenommen werden. Diese Silber-Ionen stellen vermutlich die für den Lumineszenz-Akt am silber-aktivierten Calciummetaborat maßgeblichen Leuchtzentren dar. Lumineszenz-tot geprüfte Präparate zeigen im betrachteten Temperaturbereich den Leitungsmechanismus des reinen Calciummetaborates.

H. WITZMANN und W. TREICHLER, Greifswald: Zur UV-Emission blei-aktivierter Erdalkali-borate unterschiedlicher Zusammensetzung (vorgetr. von W. Treichler).

Blei-aktivierte Erdalkali-borate emittieren bei Anregung mit kurzwelligem UV zwei UV-Banden mit Maxima bei ungefähr 300 und 360 m $\mu$ . Die Intensität der Emission entspricht in bestimmten Konzentrationsgrenzen dem Blei-Gehalt. Das Auftreten der einen oder der anderen UV-Bande ist eine eindeutige Funktion der Zusammensetzung des Grundgitters. Röntgen-Untersuchungen der Gitterverhältnisse zeigten, daß die kurzwellige UV-Emission an die Tetraborat-Struktur gebunden ist. In Übereinstimmung mit dieser Annahme fehlt die kurzwellige UV-Emission bei den

<sup>3)</sup> W. Treibs u. H. Orttmann, Chem. Ber. 91, 297 [1958]; vgl. Naturwissenschaften 45, 85 [1958].

<sup>4)</sup> Vgl. W. Treibs u. W. Schroth, diese Ztschr. 71, 71 [1959].

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 68, 2579 [1946].

<sup>6)</sup> H. Witzmann u. H. Müller-Buschbaum, Tagungsbericht über die Erfurter Tagung zur Festkörperphysik und Physik der Leuchtstoffe 1957. Akademie-Verlag, Leipzig.

blei-aktivierten Bariumboraten, da ein Barium-tetraborat nicht existiert. Zur Ermittlung der Emissions- und Reflexions-Spektren genügt eine Meßanordnung unter Verwendung eines Sekundärelektronen-Vervielfachers (Zeiss) allen Anforderungen, Vergleiche mit handelsüblichen UV-Leuchtstoffen unterstreichen die günstigen Intensitätsverhältnisse der kurzwelligen UV-Emission blei-aktivierter Strontium-borate. An Hand der mittleren Erythemwirksamkeits-Kurve und eines Schichtlinien-Diagramms mit der Aktivator-Konzentration, der Grundgitter-Zusammensetzung und der Intensität der emittierten Strahlung als Parameter werden Möglichkeiten zur praktischen Anwendung der untersuchten Systeme als UV-Strahler in Erythral-Lampen diskutiert.

**LEOPOLD WOLF** und **E. UHLEMANN**, Leipzig: *Über Metallchelate  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $\beta$ -Aminoketone* (vorgetr. von E. Uhlmann).

Durch Reaktion einer Reihe von Aroylacetonen mit Ammoniak oder p-substituierten Anilinen wurden die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\beta$ -Aminoketone dargestellt. Nach IR-Untersuchungen verschiedener Autoren liegen diese nur in der Enamin-Form vor, die tautomere Ketimid-Form konnte bisher nicht gefunden werden. Die  $\beta$ -Keto-enamin-Verbindungen bilden stabile Chelate mit Metallen wie Cu, Ni, Pd u. a. Die Stabilität stuft sich, wie qualitative Untersuchungen zeigten, in der Reihenfolge  $\text{Cu} > \text{Pd} > \text{Ni}$  ab. Die besondere Stabilität der Kupfer-chelate war zu erwarten, da in den genannten Verbindungen die für  $\text{Cu}^{2+}$  spezifische Gruppierung vorliegt. Potentiometrische Messungen scheiterten an der großen Säure-Empfindlichkeit der Enamine, die dabei zum  $\beta$ -Diketon hydrolysiert werden. Mit Nickelacetat in alkoholischer Lösung fallen rote Nickelchelate aus; diese Reaktion kann zum Nachweis der Komplexbildner verwendet werden. Die Kupfer-Komplexe einiger N-phenyl-substituierter  $\beta$ -Keto-enamine treten in zwei polymorphen Formen auf.

**LEOPOLD WOLF** und **GERHARD WERNER**, Leipzig: *Zur Komplexchemie der N-Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure*.

Die N-Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure ( $\text{H}_2\text{X}$ , I) bildet mit Metall-Kationen stabile Komplexe. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Chelate wurden hergestellt. Aus der Anwesenheit von Fremdliganden ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) folgt, daß I drei Koordinationsstellen besetzt, die alkoholische Hydroxylgruppe unter Normalbedingungen also nicht koordiniert.

Die Seltenen Erden bilden mit I Komplexe vom Typ  $[\text{MeX}]^+$  und  $[\text{MeX}_2]^-$ . Die Logarithmen der Stabilitätskonstanten liegen für den 1:1-Komplex zwischen 7,9 (La) und 9,3 (Yb), für den 1:2-Komplex zwischen 6,2 (La) und 8,2 (Yb) und zeigen beim Gd die „Gadolinium-Ecke“. Yttrium ähnelt bezüglich der Komplex-Stabilität dem Samarium. Durch potentiometrische Titration von I bei Anwesenheit von Seltenen Erden läßt sich zeigen, daß beim Ionenaustausch mit Komplex-Elution die schweren Erden (z. B. Dy, Er, Yb) am günstigsten bei pH 2,5, die leichten (La, Pr, Nd) bei pH 4 getrennt werden. [VB 225]

## Chemisches Kolloquium der T.H. Braunschweig

am 29. Juni 1959

**KLAUS-KURT NEUMANN**, Braunschweig: *Anwendung elektronischer Rechenmaschinen auf thermodynamische Probleme in der chemischen Technologie*.

Die Berechnung thermodynamischer Funktionen und der Zusammensetzung eines thermischen Plasmas diene als Beispiel für das Programmieren eines Problems zur numerischen Rechnung auf einer programm-gesteuerten elektronischen Ziffernrechenmaschine. Der Rechengang wird nacheinander dargestellt durch

1. ein Formelsystem; 2. ein Strukturdiagramm, 3. eine Befehlsliste.

Das Strukturdiagramm zeigt die zeitliche Reihenfolge, in der die einzelnen Rechenschritte nacheinander ablaufen, und die Zyklen, in denen einzelne Teile des Rechenganges wiederholt werden. Es ist weitgehend vom Maschinentyp unabhängig. Die Befehlsliste beschreibt in einer für die Rechenmaschine verständlichen „Sprache“ die Abfolge der einzelnen Rechenoperationen.

Die Berechnung thermodynamischer Daten aus den Energien der elektronischen Anregung, den zugehörigen statistischen Gewichten, den Ionisationsenergien und weniger anderen Atomdaten (es sollte nur für Temperaturen gerechnet werden, bei denen vollständige Dissoziation eingetreten ist) verlangt eine möglichst schnelle Maschine mit sehr vielen Speicherzellen und schneller Ergebnis-Ausgabe. Die Befehlsliste umfaßt für die im Rechenzentrum der T.H. Braunschweig vorhandene Z 22 der Firma Zuse 1000 Befehle ohne mathematische Unterprogramme wie lineares Gleichungssystem, Exponentialfunktion usw. Wenn man mit drei chemischen Elementen mit je 10 Ionisationsstufen und je 50 Anre-

gungstermen rechnet, sind zusätzlich 3000 Zellen für diese Ausgangsdaten nötig. Für die Berechnung eines Drei-Stoff-Gemischs A-B-C mit festem Konzentrationsverhältnis A:B und fünf verschiedenen Konzentrationsverhältnissen B:C für acht verschiedene Drücke und vierzig Temperaturen sind 80 h nötig (eine arithmetische Operation 6 msec; Datenausdruck auf angeschlossener Fernschreibmaschine mit 400 Anschlägen pro min). Das Programmieren verlangt natürlich ein mehrfaches dieser Zeit, ebenfalls das Zeichnen bzw. Tabellieren der Ergebnisse.

Gemeinsam mit **F. Knoche**, Braunschweig, wurden bisher die Plasmen von Argon, Luft, Luft mit Kohlenstoff, Wasser, Wasser mit Kohlenstoff, Kohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoff mit Stickstoff berechnet.

In der Diskussion wurde gefragt, ob auch in Zukunft für einen Chemiker ein eigenes Programmieren erforderlich sei. Mindestens eine sehr weitgehende Mitarbeit dürfte immer notwendig sein, die eine gewisse Kenntnis der Programmierertechnik voraussetzt.

[VB 228]

## GDCh-Ortsverband Kiel

am 10. Juli 1959

**RICHARD HUBER**, Ellwangen: *Neuentwicklungen auf dem Gebiete der Trockenbatterie*.

Der für die Leclanché-Zelle ( $\text{MnO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Zn}$ ) charakteristische relativ steile Abfall der Entladekurve ist durch die starke Polarisierung der Zelle bestimmt. Von den einzelnen Faktoren der Polarisation stellt die Diffusionspolarisation einen Hauptfaktor dar; ferner ist die Kristallstruktur der jeweils verwendeten  $\text{MnO}_2$ -Sorte von wesentlicher Bedeutung für den Depolarisationsvorgang. Untersuchungen an sehr dünnen Braunelektroden haben gezeigt, daß  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  sich grundsätzlich unterschiedlich verhalten. Beim  $\gamma$ -Braunstein kann durch Rühren der Elektrolytlösung die Diffusionspolarisation nahezu eliminiert werden; die Entladekurve nimmt einen horizontalen Verlauf an, und die Ampèrestunden-Kapazität (Ah-Kapazität) der Elektrode wird in einem weiten Entladungsbereich konstant. Bei  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  hingegen wird durch Rühren der Elektrolytlösung die Entladekurve praktisch nicht verändert. Die Ah-Kapazität dieser Elektrode ist nicht konstant, sondern nähert sich bei abnehmender Zellenbelastung asymptotisch einem Maximalwert. Strom-Spannungs-Kurven zeigen beim  $\gamma$ -Braunstein eine deutliche Rührabhängigkeit des Grenzstromes, beim  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  einen nicht rührabhängigen Grenzstrom.

Untersuchungen der Stromverteilung in der Braunstein-Elektrode haben gezeigt, daß die *Colemanschen* Überlegungen über die Stromverteilung nur für den Einschaltvorgang zutreffen. Die Elektrode arbeitet praktisch von außen, d. h. von der Anodenseite her, nach innen; durch Erhöhung der Elektrodenporosität können auch die inneren Partien mehr und mehr zur Stromlieferung herangezogen werden. Beim gut kristallisierten  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  tritt eine Reaktionspolarisation auf, während beim  $\gamma$ -Braunstein dies in einem weiten Entladungsbereich nicht der Fall ist; die Ursache dafür dürfte in der gittergestörten Struktur des letzteren und in dem Vorhandensein von OH-Gruppen (*Glemser, Meisiek* und andere) zu suchen sein.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse bei der praktischen Zellenfertigung kann die Leistung gegenüber der bisherigen Ausführung um den Faktor 3 gesteigert werden. [VB 235]

## GDCh-Ortsverband Unterfranken

am 12. Juni 1959

**R. SUHRMANN**, Hannover: *Die Beanspruchung des Elektronengases bei der Chemisorption an metallischen Katalysatoren*.

Werden Fremdmolekeln an einer Metall-Oberfläche chemisorbiert, so beobachtet man außer einer elektrischen Polarisation der Molekeln eine Beanspruchung des Metall-Elektronengases. Sie äußert sich in einer Änderung des elektrischen Widerstandes des Katalysators, wenn dieser als Film von 50 bis 100 Å Dicke im Ultra-Hochvakuum aufgedampft wurde. Bei der Chemisorption z. B. von CO oder  $\text{O}_2$  an einem Nickelfilm bei 90 oder 293 °K nimmt der Widerstand des Films irreversibel um mehrere Prozent, bis zu einem Endwert bei  $10^{-8}$  Torr Gleichgewichtsdruck, zu.

Die Widerstandszunahme bei der Chemisorption des CO besteht aus einem spontanen und einem verzögerten Anteil; der letztere kann zu Anfang der ersten Gas-Zugabe ( $10^{-4}$  Torr ohne Adsorption) durch Überlagerung einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Reaktion 2. Ordnung beschrieben werden. Nach fortgeschrittener Belegung erfolgt die Widerstandszunahme nach 1. Ordnung. — Von einer Belegung  $\Theta = 0,5$  CO-Molekeln pro Oberflächen-Ni-Atom ab ändert sich der Widerstand des Ni-Films nur noch unwesent-

lich, obgleich weitere Molekeln irreversibel chemisorbiert werden. Dieses Verhalten kann durch die Annahme gedeutet werden, daß die Chemisorption zunächst über zwei Ni-Atome und ab  $\Theta = 0,5$  über ein Ni-Atom überwiegt. Mit dieser Deutung steht im Einklang, daß zuerst zwei Metall-Elektronen, dann eines pro CO-Molekel beansprucht werden (berechnet aus der relativen Widerstandsänderung, der Zahl der Ni-Atome pro  $\text{cm}^2$  und der Anzahl adsorbierter CO-Molekeln).

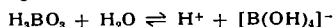
Bei der Chemisorption des Sauerstoffs erfolgt die Widerstandszunahme spontan. Bei Besetzungen  $\Theta < 1 \text{ O}_2$  pro Oberflächen-Ni-Atom zerfallen die auftretenden  $\text{O}_2$ -Molekeln also spontan in Atome, die je 2 Leitungselektronen beanspruchen. Eine Verzögerung macht sich erst ab  $\Theta = 1$  bemerkbar. Sie läßt sich wieder durch Überlagerung einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Reaktion 2. Ordnung beschreiben. Dabei werden 2 bis 3 Ni-Atom-schichten durchoxydiert; der so gebundene Sauerstoff ist irreversibel adsorbiert. Weiterer Sauerstoff wird ohne elektronische Wechselwirkung molekular adsorbiert und ist reversibel gebunden. [VB 236]

## Anorganisch-chemisches Kolloquium der T. H. Aachen

am 7. Juli 1959

HANS-ALBERT LEHMANN, Merseburg: *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der borsaurigen Salze.*

Für eine Systematik der borsaurigen Salze ist die Kenntnis der Koordinationszahl des Bor-Atoms gegenüber Sauerstoff wichtig, die sowohl 3 als auch 4 betragen kann. Während die wasserfreien Borate mit Ausnahme des kristallisierten Boroxids die Koordinationszahl 3 besitzen, sind in wasserhaltigen Boraten beide Koordinationszahlen gleichberechtigt. Die Festlegung der Koordinationszahl wird dadurch erschwert, daß die Kenntnisse über den Zustand der Borat-Ionen in wäßriger Lösung unbefriedigend sind. Da aus Borsäure-Lösungen höherer Konzentration die kristallisierte, durch Wasserstoffbrückenbindung assoziierte Borsäure auskristallisiert, ist anzunehmen, daß in wäßriger Lösung keine Kondensation, sondern nur eine Assoziation stattfindet. Die erste Stufe der Dissoziation der Borsäure wird wohl eindeutig durch das Gleichgewicht



wiedergegeben. Das Anion  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  findet sich in den Verbindungen  $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Vor allem auf Grund der Entwässerung sind die Borate des Calciums  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  als primäre bzw. sekundäre Salze der Borsäure der Konstitution  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CaHBO}_3$  zu formulieren. Den Einfluß des Kations auf die Koordinationszahl des Bors im Anion zeigt die Entwässerung des  $\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4]$  und  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ . Im ersteren Falle entsteht eine instabile Modifikation des  $\text{LiBO}_2$ , die nach Ausweis des Debyeogramms mit dem Tief-Cristobalit isomorph ist. Dagegen tritt bei der Entwässerung des  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$  sofort die Koordinationszahl 3 auf. Eine Ausdehnung der Goldschmidtischen Isomorphie-Beziehungen zwischen Boraten dreiwertiger und Carbonaten zweiwertiger Kationen auf niederwertigere Kationen ergibt im System  $\text{CaNaBO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beschränkte, im System  $\text{Li}_2\text{BO}_3$ – $\text{Li}_2\text{CO}_3$  lückenlose Mischkristallbildung. – Lösungen von Borsäure-trimethylester in Methanol enthalten die Säure  $\text{H}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$ . Diese Ansicht wird durch die Darstellung von  $\text{NH}_4[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$  durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in ein Methanol- $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ -Gemisch bewiesen. [VB 230]

## Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

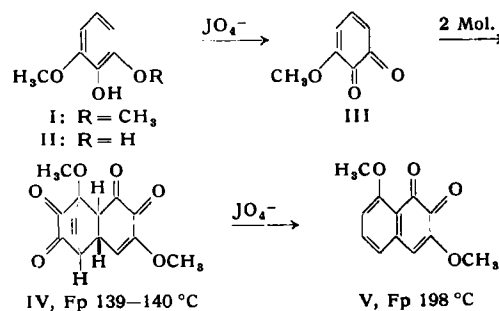
am 28. Juli 1959

E. ADLER, Göteborg: *Perjodat-Oxydation von Phenolen<sup>1)</sup>.*

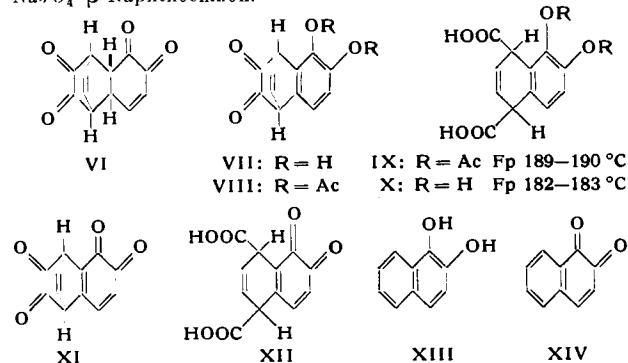
Einwirkung von Perjodat auf Pyrogallol-1,3-dimethyläther (I) erzeugt, neben 2,6-Dimethoxy-p-quinon und Cörlignon, durch oxydative Entmethylierung<sup>2)</sup> Methylalkohol und 3-Methoxy-o-quinon (III), sowie das rote 3,8-Dimethoxy-1,2-naphthochinon (V) und eine violette, mit V isomere Substanz, Fp 206 °C. V entsteht in 50% Ausbeute auch aus Pyrogallol-1-methyläther (II) bzw. 3-Methoxy-o-quinon (III) und Perjodat.

Dieser Übergang eines 1,2-Benzochinons in ein 1,2-Naphthochinon erklärt sich daraus, daß aus III in Wasser ein Dimeres entsteht (blaßgelbes Monohydrat, Fp 114–115 °C), welches durch Perjodat glatt zu V oxydiert wird. In organischen Lösungsmitteln geht III in das wasserfreie gelbe Dimere IV über, das mit Perjodat

ebenfalls V liefert, oder in ein weiteres Dimeres (Fp 110 °C (Zers.)), welches von Perjodat in die violette Verbindung vom Fp 206 °C umgewandelt wird.



Dimeres o-Chinon (VI) sowie dessen Enol-Form VII<sup>3)</sup> werden durch Perjodat zu  $\beta$ -Naphthochinon (XIV) abgebaut. Zur Klärung des Reaktionsverlaufs wurde VIII<sup>3b)</sup> mit Perjodat zu IX oxydiert und zu X verseift. X gibt mit  $\text{NaJO}_4$  oder  $\text{Ag}_2\text{O}$   $\beta$ -Naphthochinon. Letzteres entstand auch aus XI<sup>3c)</sup> mit  $\text{NaJO}_4$ . Der beim Übergang VI (bzw. VII)  $\rightarrow$  XIV auftretende Verlust von 2 C-Atomen wird deshalb in der spontanen Decarboxylierung der aus X bzw. XI durch Perjodat-Oxydation gebildeten, nicht isolierbaren Zwischenstufe XII, die zwei vinylen-homologe  $\beta$ -Ketonsäure-Gruppierungen enthält, zu suchen sein. Das dabei entstehende 1,2-Dihydroxynaphthalin (XIII) gibt dann mit 1 Mol  $\text{NaJO}_4$   $\beta$ -Naphthochinon.



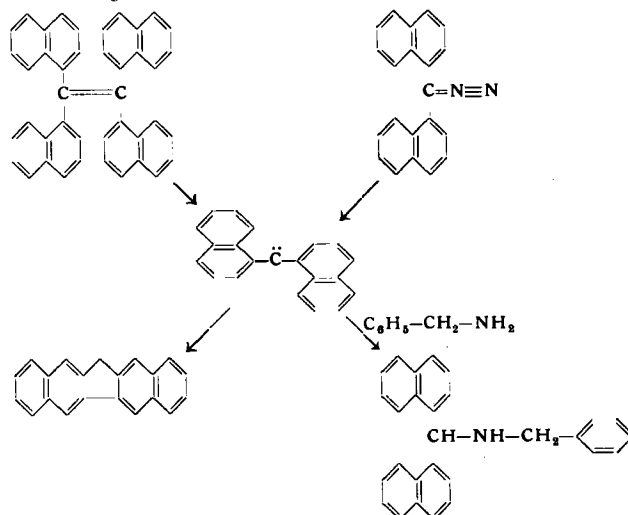
Ein ähnlicher Verlauf dürfte für den Übergang IV  $\rightarrow$  V gelten. [VB 237]

## GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 17. Juli 1959

V. FRANZEN, Heidelberg: *Neues aus der Chemie der Methylene.*

Bei photochemischen Umsetzungen von Diazo-Verbindungen sind zwei Mechanismen möglich: intermediäre Bildung eines Methylens oder eine Einschnitt-Reaktion einer angeregten Diazo-Verbindung. Um zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden,



<sup>1)</sup> Auch in Frankfurt/M. (22. Juli), Mainz (23. Juli) und Saarbrücken (27. Juli) vorgetragen.

<sup>2)</sup> E. Adler u. S. Harnestam, Acta chem. scand. 9, 319 [1955]; E. Adler, diese Ztschr. 69, 272 [1957]; E. Adler u. R. Magnusson, Acta chem. scand. 13, 505 [1959].

<sup>3)</sup> a) A. A. Patchett u. B. Witkop, J. org. Chemistry 22, 1477 [1957]; b) J. Harley-Mason u. A. H. Laird, J. chem. Soc. [London] 1958, 1718; c) L. Horner u. W. Dürckheimer, Chem. Ber. 91, 2532 [1958].

wurde versucht, ein Methylen aus einem Olefin zu erzeugen und seine Reaktionen mit den photochemischen Umsetzungen von Diazo-Verbindungen zu vergleichen. Sind in einem Methylen am Methylen-Kohlenstoff zwei Substituenten vorhanden, deren  $\pi$ -Elektronenwolken in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen lokalisiert sind, so sollte das Methylen durch Mesomerie stabilisiert sein. Damit würde die zur Spaltung der C=C-Doppelbindung erforderliche Energie beträchtlich gesenkt. Das einfachste Methylen, bei dem diese Forderung erfüllt ist, ist das Di-( $\alpha$ -naphthyl)-methylen. Tetra-( $\alpha$ -naphthyl)-äthen gibt beim Erhitzen in Benzylamin auf 200 °C 1,2,7,8-Dibenz-fluoren und Di-( $\alpha$ -naphthyl)-methyl-benzyl-amin. Die gleichen Produkte erhält man bei der thermischen Zersetzung von Di-( $\alpha$ -naphthyl)-diazomethan unter gleichen Bedingungen. Tetra-( $\alpha$ -naphthyl)-äthen zerfällt also beim Erhitzen analog der Dissoziation des Hexaphenyl-äthans in zwei

Dinaphthyl-methylene, die sich wie ein aus der Diazo-Verbindung gebildetes Methylen verhalten.

Bei der Umsetzung mit tertiären Aminen erfolgt die Substitution der Methylene bevorzugt an dem dem Stickstoff-Atom benachbarten Kohlenstoff-Atom. Reaktionsprodukte, bei denen das Methylen zwischen das Stickstoff-Atom und ein benachbartes Kohlenstoff-Atom getreten ist, wurden bei aliphatischen Aminen nicht beobachtet. Sie treten aber auf, wenn einer der Substituenten am N-Atom als Carbenium-Ion zu wandern vermag.

Methylen greift eine C-Cl-Bindung etwa sechsmal schneller an als eine primäre C-H-Bindung. Dieser Unterschied kann zu einer einfachen und ergiebigen Synthese von Neopentyl-halogeniden aus tert. Butyl-halogeniden und Diazomethan verwendet werden.

[VB 232]

## Rundschau

**Ein Routineverfahren zur Bestimmung kleiner Beryllium-Mengen in Papierfiltern** beschreibt T. M. Florence. Das Papier wird mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HClO}_4$  verascht, der Abrauchrückstand mit 10 ml 9n Salzsäure aufgenommen. Diese Lösung läßt man durch ein mit dem stark basischen Anionenaustauscher „De-acidite FF“ beschicktes Rohr (Länge 11,6 cm,  $\varnothing$  0,64 cm) mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 ml/min laufen. Be geht in das Eluat, zahlreiche Elemente werden zurückgehalten. Man wäscht mit 40 ml 9n HCl, bringt zur Trockne und nimmt mit Wasser auf. Einen aliquoten Teil verdünnt man mit Wasser zu 25 ml, setzt 1 ml 10-proz. Äthylendiamin-tetraessigsäure-Lösung (Di-Na-Salz) zu und neutralisiert. Dann fügt man 2 ml Na-Stannit-Lösung (1 Gew.-%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 1,25n NaOH) und 1 ml Morin-Lösung zu (0,025-proz. in 95-proz. Äthanol) und bringt mit Wasser auf 50 ml. Nach 15 bis 60 min mißt man die Fluoreszenz gegen die einer Chininsulfat-Lösung (2 ml einer Stammlösung: 0,125 g Chininsulfat + 10 ml 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 2 l gelöst, werden mit Wasser auf das 25-fache verdünnt). Th und Cr verursachen Minusfehler, wenn ihre Konzentration mehr als das 80-fache von der des Be beträgt. Bei einem Blindwert von 30 ng können 20 ng bis 4  $\mu\text{g}$  Be bestimmt werden. (Analytica Chimica Acta 20, 472 [1959]). —Bd. (Rd 753)

Bei der polarographischen Reduktion von Kohlenwasserstoffen in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre fanden S. Wawzonek und D. Weurring eine Anlagerung von  $\text{CO}_2$  an die intermediär gebildeten Radikale. Die Reduktionen wurden im präparativen Maßstab bei konstantem Potential durchgeführt; aus Naphthalin wurde Naphthalin-1,4-dihydro-1,4-dicarbonsäure erhalten, aus Phenanthren 9,10-dihydro-phenanthren-9,10-dicarbonsäure und aus Diphenyl-acetylen Diphenyl-maleinsäure-anhydrid, Diphenyl-fumarsäure und Diphenyl-bernsteinsäure. In Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  entstand aus Phenanthren 9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-diphenanthren, aus Diphenyl-acetylen Dibenzyl und 1,2,3,4-Tetraphenyl-butan. Bei Naphthalin beobachtet man eine vorübergehende Grünfärbung, die von der Natrium-Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs her bekannt ist. Das gebildete Anion wird offenbar reoxydiert, bevor eine Dimerisierung eintritt. Als Lösungsmittel diente bei allen Versuchen Dimethyl-formamid und Tetra-n-butylammonium-jodid als Elektrolyt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2067 [1959]). —Wo. (Rd 787)

Sulfamid läßt sich nach S. Uchida, Y. Ito und E. Masuda in einer Gasphasen-Reaktion aus  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und überschüssigem  $\text{NH}_3$  bei mäßigen Temperaturen gewinnen. Die Ausbeuten sind bei einem  $\text{SO}_2$ : $\text{Cl}_2$ -Verhältnis von 1:1 und Reaktionstemperaturen unter 130 °C am besten und betragen dann 53 bis 66 % (bezogen auf Schwefel). (Kogyo Kagaku Zasshi [J. Chem. Soc. Japan, Industrial Chemistry Sec.] 62, 499 [1959]). —Ko. (Rd 815)

Die Löslichkeit von Plutonium in Quecksilber bestimmten D. F. Bowersox und J. A. Leary. Sie steigt von 2,10 g Pu/l Hg bei 21 °C auf 85,7 g Pu/l Hg bei 325 °C. Unter der Voraussetzung, daß die im Gleichgewicht mit der Lösung stehende feste Phase die Zusammensetzung  $\text{PuHg}_4$  besitzt<sup>1)</sup>, gehorcht die Löslichkeit des Pu der Beziehung  $d(\log N_1)/d(1/T) = -\Delta H/2,303R$ ;  $N_1$  = Molenbruch des  $\text{PuHg}_4$  in der Lösung,  $\Delta H$  = differentielle Lösungswärme bei Sättigung (d. h. diejenige Wärmemenge, die beim Lösen von 1 Mol  $\text{PuHg}_4$  in unendlich viel gesättigter Lösung verbraucht wird).  $\Delta H$  errechnet sich aus der Temperatur-Abhängigkeit der Löslichkeit zu  $\Delta H = 4,33 \text{ kcal/Mol}$ . (J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 108 [1959]). —Ko. (Rd 814)

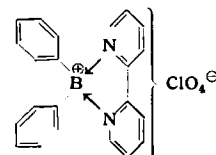
<sup>1)</sup> A. S. Coffinberry u. M. B. Waldron, The Physical Metallurgy of Plutonium, Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 1, S. 401. Pergamon Press, London 1956.

**<sup>90</sup>Strontium im Menschen.** Menschliche Knochen von 35 verschiedenen Orten wurden untersucht. Das Weltmittel betrug danach am 1. 1. 1958 für 20-jährige 0,19·10<sup>-12</sup> C <sup>90</sup>Sr/gCa; das Weltmittel für alle untersuchten Proben 0,52·10<sup>-12</sup> C <sup>90</sup>Sr/gCa. Es wurden Höchstwerte um 1,5·10<sup>-12</sup> C <sup>90</sup>Sr/gCa für Lebensalter von ca. 2 Jahren beobachtet. Die Steigerung des <sup>90</sup>Sr-Gehaltes im Verlauf der letzten Jahre ist am klarsten ersichtlich aus Messungen an ganzen Skeletten aus New York. In den 4 Jahren von Juli 1953 bis Juli 1957 trat eine Erhöhung um den Faktor 4,3 ein; die Zunahme ist anfänglich langsamer, später schneller. Voraussagen für die menschliche Ernährung ergeben um 1966 einen Höchstwert von 17·10<sup>-12</sup> C <sup>90</sup>Sr/gCa, für neugebildete Knochen von 4·10<sup>-12</sup> C <sup>90</sup>Sr/gCa (Mittelwert). (Science [Washington] 129, 1249 [1959]). —Sn. (Rd 829)

Eine colorimetrische Se-Bestimmung entwickelten T. Kiba, I. Akaza und H. Hachino. Die Probe wird mit einem  $\text{SnCl}_2$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Reagens im Wasserstoff-Strom bei erhöhter Temperatur reduziert, so daß sich  $\text{H}_2\text{Se}$  bildet. Dieses läßt man in 5n NaOH absorbieren und oxydiert es mit 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Selensäure. Nach der Zersetzung überschüssigen Wasserstoffperoxyds und Ansäuern mit konz. HCl kocht man die Lösung 20 min, wobei  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  zu  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  reduziert wird, das man mit  $\text{SnCl}_2$  zu elementarem Se weiter reduziert. Das gebildete Se bestimmt man aus der Absorption der kolloidalen Lösung bei 372 m $\mu$ . Die Gegenwart auch großer Mengen Schwefel und Schwefel-Verbindungen stört nicht, da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch HCl nicht reduziert wird. Das  $\text{SnCl}_2$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Reagens gewinnt man aus Phosphorsäure, die durch Erhitzen auf 300 °C konzentriert wurde (250 g), und 50 g wasserfreiem  $\text{SnCl}_2$ . Die Mischung wird noch einmal rasch (innerhalb 30 min) auf 300 °C erhitzt. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 454 [1959]). —Hg. (Rd 821)

Die Siedepunkte normaler Perfluor-alkane lassen sich nach einer von W. Postelnek entwickelten Gleichung in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten berechnen. Die Gleichung  $T = 540,87 \log(n+3) - 183,67$  diente zur Berechnung der Kp von  $\text{CF}_4$  bis  $\text{C}_{18}\text{F}_{34}$ , wobei T °Kelvin und n Zahl der C-Atome (Genauigkeit  $\pm 3,5$  °C) sind. (J. Amer. chem. Soc. 81, 746 [1959]). —Ma. (Rd 806)

Ein neues Boronumsalz wurde von J. M. Davidson und C. M. French dargestellt. Zu 1,139 g Diphenyl-borchlorid in 5 ml trockenem Nitromethan wurden 1,184 g Silberperchlorat in 10 ml Nitromethan hinzugefügt. Nach Filtrieren wurden zur gelben Lösung 0,882 g  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl hinzugefügt. Sobald  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl - diphenylboronium-perchlorat ausfiel, wurden noch 50 ml Äther hinzugefügt, um die Fällung zu vervollständigen. Es konnten 1,808 g (= 75,5 % d. Th.) des neuartigen Typs einer farblosen, kristallisierenden Bor-Verbindung isoliert werden. (Chem. and Ind. 1959, 750). —Ost. (Rd 813)



**Spektrographische Cl-Bestimmung in organischen Verbindungen.** Nach M. Maruyama und S. Seno läßt sich die bekannte Beilstein-Probe zur quantitativen Cl-Bestimmung verwenden, wenn man die organische Verbindung in N,N-Dimethyl-formamid löst, das etwas  $\text{Cu}^{2+}$  enthält, das Gemisch in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme verbrennt und die Absorption der  $\text{CuCl}$ -Bande bei 435,4 m $\mu$  ermittelt. Die 0,05 m Lösung von  $\text{Cu}^{2+}$  in Dimethyl-formamid gewinnt man durch Auflösen von 12,08 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Nach Zusatz von 1 ml  $\text{HNO}_3$ , um das Ausfallen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  zu vermeiden, wird mit Dimethyl-formamid auf 1000 ml aufgefüllt. Um die