

von über 50 % wurden erhalten, wenn man einen Überschuß von Tetraäthylpyrophosphit bei 140 °C auf eine verdünnte Lösung von Di- ϵ -aminocapronsäure in Diäthylphosphit einwirken ließ.

In gleicher Weise stellten wir dar: Cyclo-tri- ϵ -aminocaproyl²) (21 Ringatome, Fp 239 °C, Ausb. 38 %), Cyclo-tri- β -alanyl³) (12 Ringatome, Fp > 320 °C, Ausb. 31 %) und drei ringförmige Oligomere des Nylons⁴): Cyclo-mono-(Fp 254 °C), Cyclo-di-(Fp 243 bis 244 °C) und Cyclo-tri-hexamethylen-adipinamid (Fp 235 °C) (14, 28 bzw. 42 Ringatome). Die Ausbeuten lagen bei 34, 35 und 8 %. Das bisher unbekannte trimere Ringamid des Nylons diente als Vergleichspräparat bei der erstmaligen Isolierung dieser Verbindung aus Nylon-Extrakten.

Bei der Cyclisierung von Triglyein, D,L-Alanyl-glycyl-glycin und Glycyl-D,L-phenylalanyl-glycin entstanden unter Dimerisierung⁵) die Cyclo-hexapeptide, nämlich Cyclo-hexaglycyl⁵), Cyclo-glycyl-phenylalanyl-glycyl-glycyl-phenylalanyl-glycyl⁶) und das noch unbekannte Cyclo-alanyl-glycyl-glycyl-alanyl-glycyl-glycyl (aus Wasser als Dihydrat) in Ausbeuten von 40, 47 und 40 %. Zur Vermeidung von Oxydation und Braunfärbung muß man unter Stickstoff arbeiten. Auf dem gleichen Wege lassen sich Diketopiperazine aus α -Aminosäuren gewinnen.

Eingegangen am 3. September 1959 [Z 836]

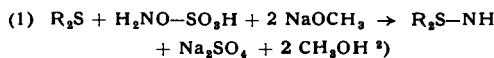
¹) VI. Mitt. M. Rothe, H. Brünig u. G. Eppert, J. prakt. Chem. 8, 323 [1959]. — ²) I. u. M. Rothe, Chem. Ber. 88, 284 [1955]; M. Rothe u. F. W. Kunitz, Liebigs Ann. Chem. 609, 88 [1957]; H. Zahn, Z. analyt. Chem. 148, 181 [1955]. — ³) M. Rothe, Acta Chim. Acad. Scient. Hung. 18, 449 [1959]. — ⁴) H. Zahn u. F. Schmidt, Chem. Ber. 92, 1381 [1959]. — ⁵) R. Schwyzler, B. Iselin, W. Rittel u. P. Sieber, Helv. chim. Acta 39, 872 [1956]; R. Schwyzler u. P. Sieber, ebenda 41, 2186, 2190 [1958]; R. Schwyzler u. B. Gorup, ebenda 41, 2199 [1958]; D. G. H. Ballard u. F. J. Weymouth, J. Amer. chem. Soc. 77, 6368 [1955].

Diäthyl-sulfimin¹)

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPÉL
und Dipl.-Chem. W. BÜCHNER

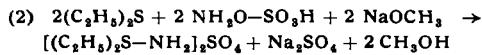
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Sulfamine, $R_2S \rightarrow NH$, entstehen bei der Einwirkung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure auf Thioäther nach Gl. (1). Das so gewonnene



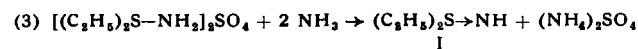
Dimethyl- und Diäthyl-sulfimin ist jedoch nicht rein; es enthält, bedingt durch das bei der alkalischen Disproportionierung des Hydroxylamins gebildete Wasser, wechselnde Mengen des entsprechenden Sulfoxids. Die Abtrennung der freien Basen war bisher nicht möglich, lediglich die Pikrate konnten isoliert werden.

Einen einfachen Weg zu den freien Sulfiminen fanden wir nun in der Ammonolyse der neutralen Sulfate. Nach Gl. (2)

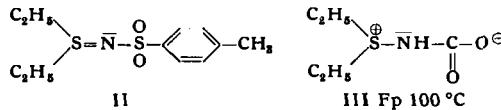


in etwa 40 % Ausbeute dargestelltes Diäthyl-sulfiminiumsulfat³)

reagiert nach Gl. (3) mit flüssigem Ammoniak quantitativ zu dem in flüssigem Ammoniak gut löslichen Diäthyl-sulfimin (I, Fp -11 bis -12 °C) und unlöslichem Ammoniumsulfat. I ist nur in festem



Zustand stabil; bei Raumtemperatur zerfällt es langsam in Thioäther, Stickstoff und Ammoniak. Wasser hydrolysiert zu Sulfoxid und Ammoniak. Für die Struktur ist die Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid beweisend; hierbei entsteht die aus Diäthylsulfid und N-Chlor-p-toluolsulfamid zugängliche Verbindung II⁴). Mit Koh-



lendioxyd bildet I das in kristallisierter Form beständige Carbaminsäure-Derivat III, das schon beim Lösen in Methanol in die Ausgangskomponenten zerfällt. In Form der Verbindung III läßt sich I gut aufbewahren.

Eingegangen am 23. Oktober 1959 [Z 842]

¹) IV. Mittell.; III. Mittell. R. Appel u. A. Hauß, Chem. Ber., im Druck. — ²) R. Appel, W. Büchner u. E. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958]. — ³) W. Büchner, Diplomarbeit, Heidelberg 1959. — ⁴) F. G. Mann u. W. J. Pope, J. chem. Soc. [London] 727, 1052 [1922].

Peptid-Synthesen mit silylierten Aminosäuren

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER¹),
Dipl.-Chem. W. KONKOL und Dr. A. RITTER
Chemisches Institut der Universität Köln

Th. Wieland und B. Heinke²) konnten durch Umsatz von N-Carbobenzoxy-(Cbo)-aminoäuren mit Aminoäureestern in Gegenwart von Phosphoroxychlorid Peptide gewinnen, wobei zunächst die N-Cbo-peptidester isoliert wurden.

Als wir bei dieser Reaktion den Aminoäureester durch N-Trialkylsilylaminosäure-trialkylsilylester (I)³) ersetzen, erhielten wir bei der Aufarbeitung (nach Beendigung der Reaktion in Tetrahydrofuran-Lösung wurde Wasser zugegeben) sofort die N-Cbo-peptide, da die Sylester außerordentlich leicht hydrolysierten. Die Verwendung von I (und Derivaten) erspart also die Verseifung der N-Cbo-peptidester, wodurch die Peptid-Ausbeuten wesentlich erhöht werden.

Auf diese Weise stellten wir z. B. aus N-Cbo-glycin und N-Tri-methylsilyl-D,L- α -alanin-trimethylsilylester das N-Cbo-glycyl-D,L- α -alanin (Fp 181 °C)⁴) in einer Ausbeute von 65 % dar.

Eingegangen am 15. Oktober 1959 [Z 841]

¹) 5. Mittell. über siliciumorganische Verbindungen; 4. Mittell. L. Birkofe u. A. Ritter, Chem. Ber., i. Druck. — ²) Liebigs Ann. Chem. 599, 70 [1956]. — ³) I und seine Derivate sind in sehr guten Ausbeuten durch Umsatz von Aminoäuren mit Silazanen zugänglich; als Nebenprodukte entstehen die Aminoäure-trialkylsilylester; vgl. L. Birkofe u. A. Ritter, Chem. Ber., i. Druck. — ⁴) Th. Wieland u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953], geben als Fp 180–181 °C an.

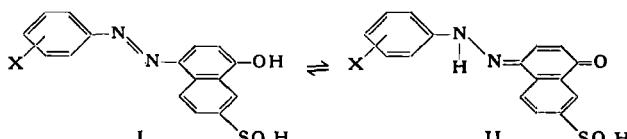
Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Lausanne, am 12. September 1959

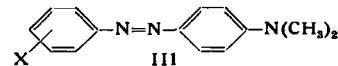
A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, Basel: Über Protolysengleichgewichte von Hydroxy-azo-Verbindungen und eine basizitäts-erhöhende Wirkung von acidifizierenden Substituenten.

Die Basizitätskonstanten der Hydroxy-azo-Verbindungen I sind vom Substituenten X weitgehend unabhängig, die p-Nitro-, p-Cyan- und p-Acetyl-Gruppe verursachen jedoch Basizitätser-



höhung um ca. 0,5 pK_{eff} -Einheiten. Das Tautomeriegleichgewicht I \rightleftharpoons II ist hierfür nicht verantwortlich, da es vor allem nicht die Umkehr der erwarteten Substituenten-Wirkung erklären kann. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich bei den Buttergelb-Derivaten III; bei der Auftragung älterer Literaturwerte von pK_{eff} gegen die

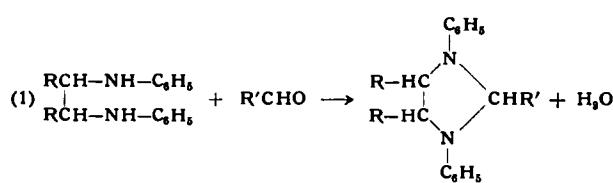
Hammettschen Substituentenkonstanten fallen auch hier die p-Acetyl- und die p-Nitro-Verbindung heraus.



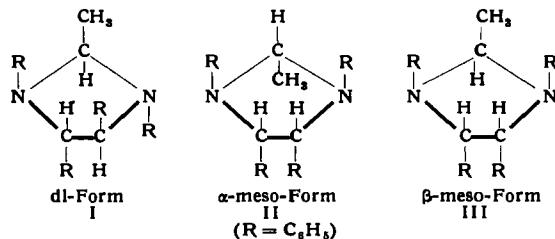
Die pK_{eff} -Werte wurden spektrophotometrisch bestimmt. Mit steigenden Konzentrationen verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellenlängen, wobei ein schlecht ausgebildeter isosbestischer Punkt erkennbar ist, der auf Dimerisierung und darüber hinaus auf Tri- und Tetramerisierung der Farbstoff-Moleküle deutet. Die Assoziation wird durch Substituenten 2. Ordnung gefördert, da diese die Planarität der Moleküle begünstigen. Aus dem Dimeren ist das zweite Proton schwerer abspaltbar; dies erklärt die beobachtete Basizitäts-Erhöhung. Durch genügende Verdünnung läßt sich in einigen Fällen die Dimerisierung aufheben; auch ein Zusatz von Polyäthyleneoxyd wirkt assoziations-hemmend. Die im nicht assoziierten Zustand gemessenen pK_{eff} -Werte sind normal.

R. JAUNIN, Lausanne: *Reaktion von Formaldehyd und Acetaldehyd mit DL- und meso-1,2-Dianilino-1,2-diphenyl-äthänen*.

Die von *Wazlik* und *Löchel* zuerst gefundene Reaktion (1) ($R = H$) ließ sich auf den Fall $R = C_6H_5$ übertragen. An Modellen



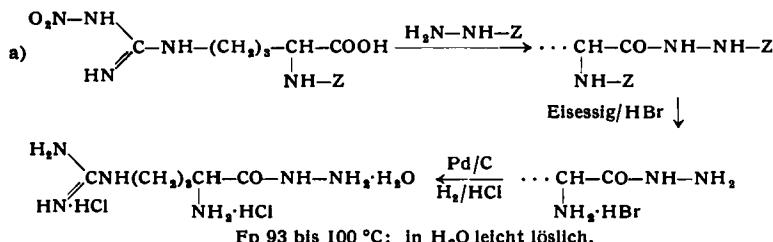
kann gezeigt werden, daß eine *cis*-Konfiguration der Phenyl-Gruppen an den C-N-Bindungen sterisch nicht möglich ist. Mit Formaldehyd wurden eine *DL*- und eine *meso*-Form erhalten, mit Acetaldehyd neben der *DL*-Form (I) zwei *meso*-Formen (II und III).



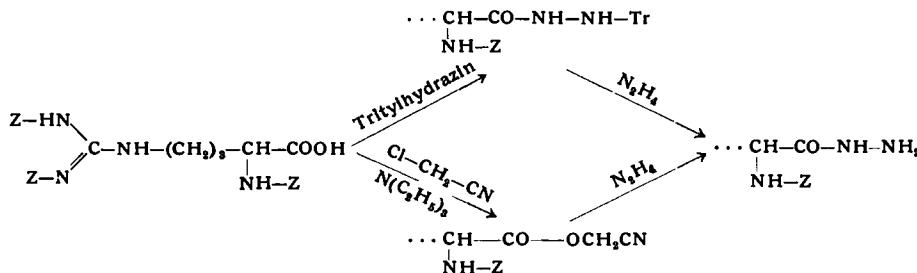
Die β -*meso*-Form sollte wegen der sterischen Wechselwirkung der Methyl-Gruppe mit den Phenyl-Gruppen an den Stickstoff-Atomen Resonanz-Hinderung zeigen, die sich im UV-Spektrum auswirken muß. Tatsächlich ist die Extinktion des UV-Maximums bei ca. $250 \text{ m}\mu$ für die eine der drei Verbindungen niedriger als für die beiden anderen. Ihr wird daher die Konfiguration III zugeschrieben. Die Tetraphenyl-imidazoline sind so schwach basisch, daß sie sich selbst in Eisessig/Aceton nicht mit HClO_4 titrieren lassen.

B. HEGEDÜS, Basel: *Synthese des Arginin-hydrazides*.

Arginin-hydrazid konnte auf folgenden Wegen dargestellt werden ($Z = \text{Carbobenzoxy}$):



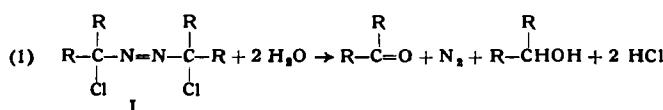
b) Besser für Synthesen eignet sich Tri-carbobenzoxy-arginin-hydrazid (Tr = Triphenylmethyl):



Das nach Verseifung isolierte Arginin-hydrochlorid zeigte den Literatur-Drehwert.

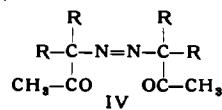
E. BENZING, Zürich: *Darstellung und Reaktionen neuer α, α' -disubstituierter Azoalkane*.

α, α' -Dichlor-azoalkane (I), dargestellt durch Chlorieren der entsprechenden Ketazine, zerfallen in wäßrigem Aceton nach Gl. (1).



Die Reaktion ist ungefähr 1. Ordnung; ein langsames Absinken der Geschwindigkeitskonstanten beruht auf einem Massenwirkungs-Effekt des in der Reaktion gebildeten Chlorid-Ions, das die geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation von I in Cl^- und ein resonanz-stabilisiertes Kation zurückdrängt. In Gegenwart stark nucleophiler Anionen werden die Chlor-Atome in I durch diese Anionen substituiert. So wurden die Verbindungsklassen II und III erhalten.

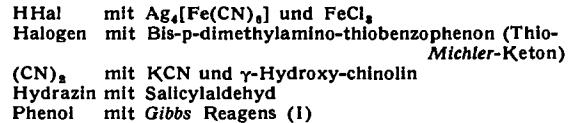
Mit Natrium-acetat entstehen in Eisessig die Verbindungen IV. Die Verbindungen I, III und IV zerfallen – wie die bereits be-



kannten Azonitrile (II) – thermisch unter Abspaltung von N_2 , jedoch erst bei höheren Temperaturen als diese.

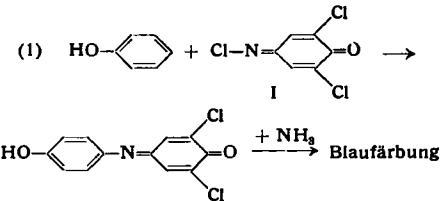
F. FEIGL, Rio de Janeiro: *Verwertung von Pyrolyse-Reaktionen in der organischen Tüpfelanalyse*.

Pyrolyse-Reaktionen können zum Gruppennachweis organischer Verbindungen dienen; man arbeitet meistens in der Gasphase mit Reagentien, die auf Filterpapier aufgezogen sind, z. B.:



Beispiele:

1. Aromatische sauerstoff-haltige Verbindungen. Bei der Pyrolyse wird Phenol gebildet, das mit I gemäß Gl. (1) reagiert.



So kann z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ neben anderen Synthesefasern nachgewiesen werden. Auch Nitro-Verbindungen geben bei der Pyrolyse Phenol, wenn sie pro aromatischen Ring nicht mehr als eine Nitro-Gruppe enthalten. Hierauf beruht der bisher beste Nachweis von Styrol: Eindampfen mit HNO_3 , Pyrolyse und Nachweis des Phenols.

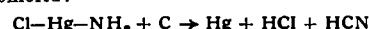
2. Nachweis von $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $=\text{NOH}$, $-\text{NHOH}$. Pyrolytisch gebildete HNO_2 wird mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin nachgewiesen (Rotfärbung). Die Reaktion läßt sich in Gegenwart von MnO_2 auf sämtliche N-Verbindungen ausdehnen; sie gelingt sogar mit Azo-Verbindungen (Nachweisgrenze 0,02 γ N). Z. B. kann Gärungssessig (Spuren N-haltiger Verbindungen) von Syntheseessig unterschieden werden (2 Tropfen Substanz, 2 min).

3. a) Sek. Alkohole: Erhitzen mit Schwefel auf 140 bis $160^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$.

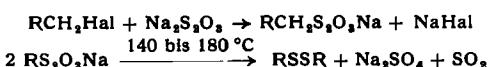
b) C – H-Bindungen: Erhitzen mit Schwefel auf 200 $\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$.
 c) $-\text{C}\equiv\text{N}$, $>\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$: Erhitzen mit Schwefel auf Rotglut $\rightarrow \text{HSCN}$ (Nachweis mit Fe^{3+}).

4. Aliphatische Dicarbonsäuren, aromatische und araliphatischen Monocarbonsäuren: Bildung von HCl beim Erhitzen mit NaCl auf 140 bis 160°C . Aliphatische Monocarbonsäuren, Sulfonsäuren, Hydroxamsäuren und aci-Nitro-Verbindungen (Ausnahme o-Nitrophenol) geben keine Reaktion.

5. Nachweis von Kohlenstoff durch Erhitzen mit Quecksilber-amidochlorid:



6. Alkyl-halogenide, Alkyl-sulfonsäureester und Phosphorsäure-alkylester: Pyrolyse des mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entstehenden Bunteschen Salzes liefert SO_2 .



Beispiele: Nachweis von Insektiziden, Netzmitteln, Chlor-kautschuk neben Chlorneopren, Melamin neben Harnstoffharzen (nach Kochen mit HCl), tertiären Ringbasen.

7. Pyro-Hydrolysen: Bei erhöhter Temperatur wird Wasser abgespalten, das wie überhitzter Wasserdampf kräftig hydrolyserend wirkt. Als wasser-abgebende Mittel dienen Oxalsäurehydrat (105 bis 180 °C), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (110 bis 200 °C), Bernstein-säure, Phthalsäure (>200 °C), Ammonium-oxalat (120 bis 180 °C).

a) Aliphatisch neben aromatisch gebundenem Halogen: Erhitzen mit Bernsteinsäure, Nachweis der HHal.

b) Sulfonsäuren: Erhitzen mit Bernsteinsäure, Nachweis des H_2SO_3 .

c) Anilide aliphatischer Carbonsäuren: Erhitzen mit $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Nachweis des Anilins.

d) Carbonsäure-phenolester: Erhitzen mit Oxalsäure, Nachweis des Phenols (siehe 1.); die Reaktion versagt bei Phenolestern an-organischer Säuren.

8. Pyro-Ammonolyse (analog 7.). Als ammoniak-abgebende Mittel dienen Harnstoff (>138 °C), Biuret (>193 °C), Guanidin-carbonat (197 bis 250 °C).

a) Anilide aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren: Nachweis des Anilins.

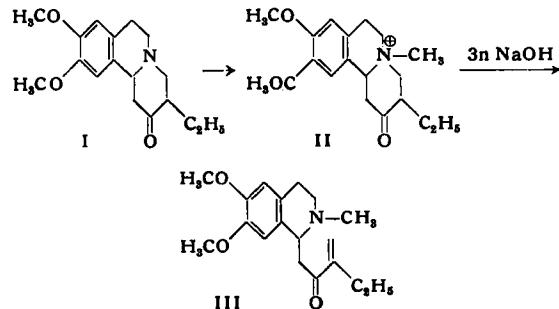
b) Triphenyl-phosphat: Nachweis des Phenols.

9. Verbindungen, die Wasser oder Ammoniak abspalten, können mit Thio-Michler-Keton oder Thio-barbitursäure nachgewiesen werden ($\rightarrow \text{H}_2\text{S}$).

Die Erfassungsgrenzen dieser Nachweisreaktionen betragen 0,5 bis 10 γ.

A. BROSSI und O. SCHNIDER, Basel: Zum Hofmannschen Abbau substituierter Benzo- α -chinolizinketone.

Der Hofmannsche Abbau des Benzo- α -chinolizinketons I führt über die Quartärbase II zu einem α,β -ungesättigten Keton ($\nu_{C=O} = 6,03 \mu$; UV-Max. 283 mμ), für das die Struktur III durch Abbau und Synthese bewiesen werden konnte.



LUDWIG MAIER, Zürich: Darstellung und Reaktionen von Tetraalkyl-diphosphin-disulfiden mit asymmetrischen Phosphor-Atomen. Erschien als Zuschrift in dieser Ztschr. 71, 575 [1959].

[VB 244]

Internationale Union der Gerberei-Chemiker-Verbände

7. bis 11. September 1959 in München

Aus den Vorträgen:

K. KÜHN und E. GEBHARDT, Darmstadt: Chemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Reaktion von basischen Chrom(III)-Komplexen mit Kollagen.

Die elektronenmikroskopische Querstreifung chrom-gegerbter Kollagen-Fibrillen fällt umso schärfer aus, je höher der Schrumpfungspunkt liegt. Querstreifung und Schrumpfungspunkt hängen von der ordnenden Quervernetzung der Polypeptid-Ketten durch die basischen Chrom(III)-Komplexe ab. Kollagenpräparate mit systematisch veränderten basischen und sauren Seitenketten wurden der Gerbung mit kationischen Chromsulfato-Komplexen und anionischen Sulfato- und Oxalato-Komplexen unterworfen. Für die feste Quervernetzung der Polypeptid-Ketten und damit für die Gerbung ist die Bindung der kationischen und anionischen Chrom-Komplexe an die Carboxylat-Ionen der Asparagin- und Glutaminsäure-Seitenketten maßgebend, unabhängig von der Ladung der Komplexe. Die basischen Gruppen und die Hydroxyl-Gruppen sind zwar an der Bindung des Chroms mitbeteiligt, sie sind aber für die Quervernetzung entbehrlich. Sie allein vermögen auch die anionischen Chrom-Komplexe nicht so zu binden, daß eine feste Quervernetzung auftritt.

F.O. SCHMITT, Cambridge, Mass. (USA): Das Makromolekül des Tropokollagens.

Die kleinste Fasereinheit der nativen Kollagen-Faser ist die Protopibrille. Sie besteht aus hintereinander angeordneten Makromolekül-Einheiten, dem Tropokollagen (TC), das eine Länge von 2800 Å hat. Die in der Kollagen-Fibrille nebeneinanderliegenden Protopibrillen sind um ein Viertel ihrer Länge versetzt angeordnet, wodurch die Periodizität von 640 bis 700 Å zustande kommt. „Long spacing segments“ (SLS) (in ihnen sind die TC-Einheiten bündelförmig nebeneinander gelagert, wobei die Molekülen aufeinander liegen) lassen sich bei Anwendung einer bestimmten Präparationstechnik an normale Kollagen-Fibrillen der Periodizität 700 Å isomorph anlagern, so daß das elektronenmikroskopische Querstreifungsmuster der SLS mit dem der Fibrille in Register gebracht ist. Die A-Enden der angelagerten, vier 700 Å-Perioden umspannenden SLS liegen in Register mit den a-Enden der 700 Å-Perioden. Auch Fibrillen, gebildet aus kettenförmig aneinanderhängenden SLS (F-SLS) ließen sich herstellen. Bei dieser liegen die Enden der TC in Register. Dadurch ist es möglich, das elektronenmikroskopische Querstreifungsmuster der A-B-Bindungen zu photometrieren.

Eine photometrische Analyse von Kollagen-Strukturen des SLS-Typs und von A-A- und B-B-Dimeren war Anlaß zu der

Hypothese, daß sich an jedem Ende des aus drei spiralig aufgewundenen Peptid-Ketten bestehenden TC ein Appendix befindet, bestehend aus Peptidketten. Die vom A-Ende ausgehende Kette ist im zusammengeknäulten Zustand etwa 100 Å lang. Die B-Kette ist 200 Å lang und enthält im Gegensatz zur A-Kette basische Reste. Der Bezirk der gegenseitigen Verflechtung der A- und B-Kettenanhänge, der einen hohen Ordnungsgrad aufweist und möglicherweise die beiden Peptidketten in spiraler Konfiguration enthält, wird durch H-Brücken stabilisiert. Durch diese Verflechtung kommt es zur Polymerisation der TC-Makromoleküle und damit zur Bildung der Kollagen-Fibrillen.

K. KÜHN, Darmstadt: Über den Ursprung des Querstreifungsmusters bei Kollagen.

Die Theorie einer Anhäufung von schweren und polaren Aminosäuren konnte experimentell bewiesen werden. Die wesentliche Wirkung der Phosphorwolframsäure (PWS) und der basischen Chrom-III-Komplexe bei der Ausbildung einer unterteilten Querstreifung im Elektronenmikroskop beruht darauf, daß Polypeptidketten in Register gebracht werden. Wie Versuche an Kollagen mit systematisch veränderten basischen und sauren Seitenketten zeigen, geschieht das Ordnen bei PWS durch Quervernetzung der basischen Seitenketten des Arginins und bei Chrom durch Quervernetzung der sauren Seitenketten der Asparagin- und Glutaminsäure.

Die Masseneinlagerung ist bei PWS etwa 10-mal größer als bei Chrom. Dies macht sich durch verschiedene Intensitäten einzelner Querstreifen bei PWS- und Chromfibrillen bemerkbar. Durch vergleichende Photometrierung von Kollagen-Fibrillen mit verschiedener Masseneinlagerung gelang es, Rückschlüsse auf die Aminosäure-Verteilung längs der Querstreifungsperiode von 640 Å zu ziehen.

Eine vergleichende Photometrierung von „Long spacing segments“, die mit Formaldehyd, mit PWS und mit Chrom behandelt waren, zeigte, daß getrennte Anhäufungen basischer und saurer Aminosäuren an bestimmten Stellen bestehen. Die Ansicht von F.O. Schmitt und Mitarb. über die Zusammensetzung der Tropokollagen-Moleküle zu Kollagen-Fibrillen konnte bestätigt werden.

W. GRASSMANN und H. ENDRES, München: Über Polyhydroxystilbene, eine neue Klasse kondensierbarer Gerbstoffe.

Der aus dem Bast von Fichten durch Extraktion mit Essigester, Alkohol und Wasser erhaltene Gerbstoff erwies sich als ein Glucosid-Gemisch. Aus dem Essigester-Extrakt, der etwa 30 % des Gesamt-Gerbstoffes enthält, wurde in hoher Ausbeute das

Diglucosid eines Grundkörpers $C_{18}H_{18}O_5$ (Piceatannol) erhalten. Die Konstitution des Piceatannols und seines Diglucosides konnten als ein 2,5,6,3',4'-Pentahydroxy-3,4-tetramethylen-stilben bzw. dessen 5,4'-Diglucosides ermittelt werden¹). Ferner wurde ein 1,3,5-Trihydroxy-tetrahydronaphthalin-glucosid isoliert, das wahrscheinlich als Vorstufe des Piceatannols aufzufassen ist. Außerdem finden sich im Fichtenrindenextrakt mindestens zwei Monoglucoside des Piceatannols, ein Monoglucosid des Dihydropiceatannols und in sehr kleiner Menge ein Quercetinglucosid und Catechin. Außer in *Picea excelsa* wurde Piceatannol in *Picea glauca*, *Picea americana*, *Picea orientalis* und *Picea mariana* angetroffen. Das von Neish aus *Picea pungens* isolierte Pungenin wurde auch in *Picea glauca* gefunden, und zwar mengenmäßig am stärksten im Winter.

Beim Kochen mit Mineralsäuren sowie bei chemischer und enzymatischer Oxydation geht Piceatannol in dunkle Kondensationsprodukte über. Bei vorsichtiger Oxydation, z. B. mit $K_3[Fe(CN)_6]$, kann unter Verbrauch von zwei Oxydationsäquivalenten ein intensiv rotes, unbeständiges Chinon in Lösung erhalten werden. Durch SO_2 wird es wieder zum Piceatannol reduziert, Sulfit dagegen wird unter Bildung einer Sulfosäure addiert; beim Stehen des Chinons scheidet sich unter Dunkelfärbung allmählich ein Kondensationsprodukt ab, das mit den durch enzymatische Dehydrierung des Piceatannols oder mittels Dimethylformamid aus der Rinde erhältlichen Phlobaphenen identisch zu sein scheint. Die Oxydationsphlobaphene können, im Gegensatz zu den durch Säure-Kondensation erhaltenen, durch kurzes Erhitzen mit Sulfit in Lösung gebracht werden; sie enthalten dann etwa eine Sulfogruppe auf drei Piceatannol-Einheiten. Da die Sulfitierbarkeit durch Reduktion mit freiem SO_2 verschwindet oder stark vermindert wird, wird angenommen, daß sie – anders als bei Catechin-Gerbstoffen – auf einer Anlagerung an durch die Kondensation nicht verbrauchte Chinon-Gruppierungen beruht. Möglicherweise spielen solche Chinon-Gruppierungen auch für die irreversible Bindung von Pflanzengerbstoffen an die Hautsubstanz eine Rolle.

D. POST, Darmstadt: *Untersuchung über die Lösungsstabilität von anionischen Emulgatoren in Chrom-Gerbstücken.*

Während kationische und nichtionische Emulgatoren unbeschränkt chromsalz-verträglich sind, entstehen mit anionischen Emulgatoren und Chromsalzen Fällungen. An einigen chemisch definierten Emulgatoren mit der anionischen Schwefelsäureester-Gruppe und verschiedenen nicht-ionischen hydrophilierenden Hilfsgruppen ($-CONH-$, $-OH$, $-O-$, $-NH-$) wurden die Voraussetzungen für die Stabilität in Chromsalz-Lösungen untersucht. Die Emulgatoren zeigen im Prinzip das gleiche Verhalten: Bei Zusatz zu Chromsalz-Lösungen tritt zuerst eine Ausfällung ein (ohne Veränderung der Komplex-Zusammensetzung des Chrom-Kations). Entsprechen positive Komplex-Ladung und negative Ladung der angebotenen Emulgator-Anionen einander, so tritt ein Fällungsmaximum auf. Bei weiterer Emulgator-Zusatz wird der Niederschlag zunehmend aufgelöst. Durch die Einführung einer Peptid-Gruppe in eine Fett-Alkylkette wird die Chrom-Verträglichkeit verbessert, die mit Vergrößerung des Abstandes der beiden Gruppen im Molekül steigt. Die beste Chromsalz-Verträglichkeit hatten doppelt äthoxylierte, anschließend sulfatierte Fettalkohole.

Z. KOTASEK, Gottwaldov (CSR): *Polyuronide der wässrigen Fichtenrinden-Extrakte.*

Aus wässrigen Fichtenrinden-Extrakten konnten mit Alkohol oder Aceton hochmolekulare Polyuronide ausgefällt werden. Durch Säurehydrolyse und enzymatischen Abbau ließen sich L-Arabinose, D-Glucose, D-Galaktose und D-Galakturonsäure nachweisen. Außerdem wurden pektin-artige Stoffe und alkohol-fällbare Cellulose nachgewiesen. Der Hauptanteil an Polyuroniden geht zwischen 65 und 95 °C in den Extrakt. Bis zu 60 °C wurden nur Polyuronide eines bevorzugt pektinischen Typus extrahiert (80 % Galakturonsäure). Bei etwa 90 °C sinkt der Galakturonsäure-Anteil auf unter 20 % ab. Als Polysaccharide sind die Makromoleküle der Polyuronide bei der Schlammbildung in Gerbstücken beteiligt. In papierchromatographischen Untersuchungen von Schlammydrolysaten konnte gezeigt werden, daß die Sedimente 35–40 % Polysaccharide enthalten.

Da die Polyuronide schon in geringer Konzentration die Viscosität der Gerbextrakte erheblich erhöhen, wirken sie auf den Gerbablauf verlangsamt. Der hohe Gehalt an Polysacchariden ist für das geringe Diffusionsvermögen und somit für die geringe Gergeschwindigkeit unvergarter wässriger Fichtenrinden-Extrakte verantwortlich.

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 70, 169 [1958].

H. ENDRES und P. STADLER, München: *Untersuchungen über die Sulfitierung der Phlobaphene des Fichtenrinden-Gerbstoffes.*

Fichtenrinde wurde mit Dimethylformamid erschöpfend extrahiert, die Harze aus dem Extrakt mit Chloroform und anschließend mit Wasser die wasserlöslichen Anteile ausgezogen. Zurück blieben die Phlobaphene. Diese gehen bei 50 bis 60 °C mit 2,5 % Sulfit und 2,5 % Bisulfit in wenigen Minuten in Lösung. Es zeigte sich, daß die sulfitierten Phlobaphene schneller in die Haut eindringen und eine bessere Durchgerbung ergeben als die wasserlöslichen Gerbstoffe. Säulenchromatographische Versuche an Polyamid ergaben, daß die wasserlöslichen Gerbstoffe die größte Affinität zum Polyamid haben; sie wird durch Sulfitierung herabgesetzt. Die sulfitierten Phlobaphene zeigen eine sehr gute Affinität zu Polyamid, annähernd so wie die wasserlösliche Fraktion. Die Wertminderung technischer sulfitierte Extrakte kommt demnach durch die Verminderung der Affinität der wasserlöslichen Fraktion bei der Sulfitierung zustande.

G. REICH, Freiberg/Sa.: *Isolierung und Eigenschaften defi-nierter Sytan-Bestandteile.*

Bei der Mischkondensation von 2-Naphthol-6-sulfosäure mit Dihydroxy-diphenylsulfon und Formaldehyd entsteht neben den Eigenkondensationsprodukten des Sulfons und der Naphtholsulfosäure ein echtes Kondensationsprodukt aus Sulfosäure und Sulfon (S-D). Nach Ausäthern des Ansatzes (Sulfon und Sulfon-Eigenkondensate) läßt sich in der wässrigen Lösung das Mischkondensat mit N-Diäthylanilin fällen. Dieser Anteil macht 24 Gew.-% aus.

Die isolierte Modellsubstanz S-D zeigt bei gerbanalytischer Prüfung eine verhältnismäßig geringe Affinität zum Hautprotein, obwohl sie ihrer Konstitution nach kein eigentlicher Hilfsgerbstoff mehr ist und immerhin einen wesentlichen Bestandteil des Gesamt-kondensationsprodukts darstellt. Es wird daraus geschlossen, daß das insgesamt günstigere gerbanalytische Verhalten des Gesamtproduktes auf den Gehalt an sulfosäuregruppen-freien Eigenkondensationsprodukten des Sulfons zurückzuführen ist. Der Versuch zeigt, daß diejenigen aromatischen Syntane die besten Gerbeigenschaften besitzen, welche möglichst viel sulfogruppen-freie Kondensationsprodukte enthalten und daneben nur soviel an dispergierenden sulfogruppen-haltigen Verbindungen, möglichst hohen Äquivalentgewichts, daß eine genügende Lösungsstabilität gewährleistet ist.

F. STATHER, Freiberg/Sa.: *Über die Wechselwirkung von tierischer Haut mit Brenzkatechin und Formaldehyd. Ein Beitrag zum Wesen der Kondensationsgerbung.*

Das erstmals von Windus mit fraglichem Erfolg angewendete Verfahren führt in Gegenwart von Aluminiumsulfat bei pH 2,6 bis 2,8 zu einem alkali-beständigen Leder mit Schrumpfungstemperaturen um 90 °C. Optimale Bedingungen: 12 % Brenzkatechin, 10 % Aluminiumsulfat, 15 % NaCl (auf Blößengewicht bezogen), 4 Mol CH_2O pro Mol Brenzkatechin; Kondensationsdauer 24 h/40 °C. Bei der Kondensationsgerbung erfolgt zunächst eine Pickelwirkung des Aluminiumsulfats, bei Zugabe von Brenzkatechin und Formaldehyd infolge der hydrotropen Wirkung des Brenzkatechins ein gewisser Hauptaufschluß und gleichzeitig die Novolak-Bildung. Die gebildeten Mehrkernverbindungen werden sofort vom Hautprotein gebunden. Nebenher tritt auch eine Formaldehyd-Gerbung auf.

H. HÖRMANN, München: *Chemische Untersuchungen über die Kohlehydrat-Gruppierung des Kollagens.*

Kollagen enthält etwa 0,5 bis 1 % Hexosen und 0,25 bis 0,5 % Hexosamin. Hexosamin läßt sich durch Kalkbehandlung restlos entfernen. Die Hexosen kann man anreichern, indem man ein partiell denaturiertes Kollagen mit Trypsin abbaut. Es hinterbleibt ein Rückstand mit 7 bis 15 % Hexosen. Die Hexosen spielen vermutlich bei der Quervernetzung im Kollagen eine Rolle. Eine selektive Zerstörung der Hexosen durch Perjodat-Oxydation führt allerdings nur bei Gegenwart hydrotropen Reagenzien zur Auflösung von Kollagen. Rasche Auflösung resultiert bei Einwirkung von Hydroxylamin (ebenfalls nur in Gegenwart hydrotropen Mittel), das Ester-Bindungen spaltet.

A. D.WARD, London: *Strukturelle Verwandtschaft zwischen Kollagen und Gelatine.*

Beim Fraktionieren alkalisch vorbehandelter Gelatine (Alkohol-Fällung) wurde gefunden, daß viele Fraktionen mehr als eine Endgruppe besitzen. Daraus wird geschlossen, daß mehrere Peptid-Ketten durch Hauptvalenzbindungen verbunden sind. Für die Stabilität des Gel-Zustandes wird den Wasserstoff-Brücken die größte Bedeutung zugemessen. Beim Gelieren bildet sich die ursprüngliche dreikettige Kollagen-Struktur teilweise zurück, wie Messungen der optischen Rotation und Röntgenbeugung zeigen.

Beim Äschern der Haut werden wahrscheinlich die kovalenten Quervernetzungen des Kollagens durch Kalk gespalten, so daß Kollagen bei der thermischen Denaturierung löslich wird. Dabei werden die Wasserstoff-Brückenbindungen gelöst. Mit steigender Äscherdauer lassen sich mit Citrat-Puffer bei Zimmertemperatur zunehmende Mengen an Eiweiß aus der Haut herauslösen. Es handelt sich um stäbchenförmige Moleküle, die dem löslichen Kollagen ähneln. Die Viscosität der Lösungen ist sehr groß, die Denaturierungs temperatur beträgt 30 °C. Durch Dialyse, pH-Einstellung auf 4 bis 5 oder Salzzugabe lassen sich aus ihnen Fasern, allerdings ohne Querstreifung, abscheiden. Die Menge des extrahierten Materials ist geringer als bei der Extraktion mit heißem Wasser, da nur vollständige Dreierspiralen ohne Quervernetzungen extrahiert werden. In der Hitze werden dagegen die Spiralen denaturiert, und einzelne Peptid-Ketten können in Lösung gehen.

A. COURTS, London: *Strukturelle Veränderungen in Kollagen durch Alkali.*

Bei Behandlung von Knochen-Kollagen mit Calciumhydroxyd-Lösungen werden Peptid-Bindungen hydrolysiert, wobei Produkte mit durchschnittlichen Kettengewichten von 60 000 bis 65 000 (Endgruppenbestimmung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol) entstehen. Es treten hauptsächlich Glycin, Serin, Threonin und Alanin auf. Das Kettengewicht bleibt unverändert, unabhängig davon, ob das mit Alkali behandelte Kollagen in Citrat-Puffer gelöst oder durch Erwärmung in Gelatine verwandelt wird. Die Aminosäure-Zusammensetzung bleibt gegenüber dem normalen Kollagen im wesentlichen unverändert. Wird Knochenkollagen vor der Calciumhydroxyd-Behandlung kurz mit Salzsäure behandelt, so werden durch die Säurebehandlung nicht so viele Peptid-Bindungen gespalten, wie zur Gelatine-Bildung notwendig wäre. Die anschließende Einwirkung von Calciumhydroxyd wird dadurch jedoch wesentlich abgekürzt. Hierbei werden durch das Alkali noch Bindungen an Glycin und Serin gespalten.

E. HEIDEMANN, Darmstadt: *Über die Zusammenhänge zwischen der Viscosität höher konzentrierter vegetabilischer Gerbstofflösungen und deren Verhalten bei der Angerbung von Blößen.*

An Viscositätsmessungen und Messungen der Diffusion von Kastanien- und Mimosa-Gerbstoffen in die Blößen wurde der Einfluß der Viscosität auf die Eindringgeschwindigkeit ermittelt. Im Bereich niedriger Konzentrationen, in dem die Viscositätsunterschiede gering sind, bestimmt die Affinität des Gerbstoffs zum Hautprotein die Eindringgeschwindigkeit. Im Bereich höherer Konzentrationen reagiert stets der niedriger viscose Kastanien-Gerbstoff schneller durch.

Bei höheren Konzentrationen macht sich weiterhin ein osmotischer Entwässerungseffekt der Gerbstofflösung auf die stark wasserhaltige Blöße bemerkbar. Dem noch ungegerbten Gewebe wird Wasser entzogen, so daß die Diffusionswege zunehmend versperrt werden. Der Einfluß von Konzentration und Temperatur wurde an Gelatinewürfeln demonstriert. Durch Viscosität und spezifischen osmotischen Entwässerungseffekt wird für jeden Gerbstoff eine obere Konzentrationsgrenze gegeben, bei dem die Durchreaktion zum Stillstand kommt.

[VB 245]

- 3. Arbeitstagung des Deutschen Wollforschungsinstituts an der T. H. Aachen
vom 1. bis 3. Oktober 1959

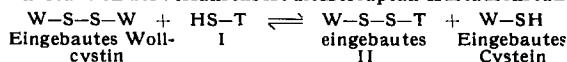
TARSILLA GERTHSEN und **H. ZAHN**, Aachen: *Zur chemischen Prüfung von Si-ro-set-Artikeln¹.*

Wollgewebe, die zwecks Herstellung einer Dauerbügelfalte mit Thioglykolsäure (I) besprührt und gedämpft worden waren, (Si-ro-set-Verfahren), enthalten adsorbiertes, jedoch auswaschbares I, das mit Nitroprussidnatrium/Ammoniak nachweisbar ist.

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

Extrakte der Gewebe enthalten I und Dithiodiglykolsäure. Nachträglich extrahierte oder gewaschene Gewebe enthalten deutlich mehr Disulfid-Bindungen (Zunahme des scheinbaren Cystin-Gehaltes um ca. 1 Gew.-%). Im Totalhydrolysat (6 n Salzsäure) läßt sich papierchromatographisch² das gemischte Disulfid II leicht nachweisen.

II läßt sich auch durch sehr lange Waschen oder Extrahieren aus Wolle nicht entfernen, ist also im Wollprotein eingebaut. Die Grundreaktion des Verfahrens ist die Mercaptan-Austauschreaktion:



¹) Identisch mit nicht veröffentlichtem Rapport No. 5. Fédération Lainière Internationale Comité Technique, Congrès de Copenhague, 1.-3. 6. 1959.

²) A. Schöberl, H. Tausent u. A. Wagner, Naturwissenschaften 41, 426 [1954].

Es wurde ein neues Beispiel für eine sauer katalysierte Disulfid-Austauschreaktion gefunden: Bei gemeinsamer Hydrolyse von unbehandelter Wolle (100 mg) und Dithiodiglykolsäure (1-30 mg) in 1 ml 6 oder 12 n Salzsäure bildet sich das gemischte Disulfid II. Zum Nachweis von chemisch in Wolle eingebaute II muß daher die Wolle durch Extraktion von adsorbiertem I oder Dithiodiglykolsäure befreit werden.

Diskussion: A. Schöberl, Hannover: Hinweis auf eigene Arbeiten über Nachweis und Bestimmung des gemischten Disulfids bei der Thioglykolsäure-Behandlung von Haaren und Schafwolle³). Der Nitroprussidnatrium-Test zum Nachweis von Thioglykolsäure in Wollgeweben ist nicht spezifisch⁴). [VB 250]

International Atomic Energy Agency

Warschau, 8. bis 12. September 1959

Aus den Vorträgen:

Die Oberflächenbestrahlung von Kunststoffen, die Ppropf-Copolymerisation sowie die Oberflächen-Pasteurisierung von Nahrungsmitteln waren bisher eine Domäne der Elektronenbeschleunigungsmaschinen. J. Silverman, New York, konnte zeigen, daß hier auch vielversprechende wirtschaftliche Anwendungen für Spaltprodukt-β-Quellen gegeben sind, besonders für die Ppropf-Copolymerisation von Kunststoff-Oberflächen und Textilien. Die β-Strahler, in erster Linie ⁹⁰Str, sollen in feine Glasfasern eingeschmolzen werden. Bei geeigneter Anordnung lassen sich Energieausbeuten bis zu 20 % erzielen.

Bei der Vernetzung von Polyvinylechlorid durch ionisierende Strahlen tritt Dunkelfärbung und Chlorwasserstoff-Abspaltung ein, bevor ausreichende Vernetzung erzielt wird. Mit Hilfe von Diallyl- und Triallylestern, die vor der Bestrahlung zugefügt werden, konnte S. H. Pinner, Cambridge (England), bei geringer Strahlendosis stark vernetzte Produkte erhalten.

A. O. Allen, Brookhaven (USA), berichtete über die Radiolyse von Pentan, das in die Kristall-Oberfläche von entwässertem synthetischem Zeolith eingelagert war. Während der Bestrahlung findet offenbar ein Energieübergang vom Zeolith auf das Pentan statt. Werden die Natrium-Ionen im Zeolith teilweise durch Mangan-Ionen ersetzt, so erniedrigt sich die Menge des gleichzeitig freiwerdenden Wasserstoffs, während sie in Gegenwart von Kobalt-Ionen auf ein Vielfaches ansteigt. Bei niedriger Pentan-Konzentration sind die Pentan-Moleküle voneinander isoliert, und es bilden sich vorwiegend verzweigte Kohlenwasserstoffe, speziell Isobutan und Isopentan. Bei höheren Pentan-Konzentrationen (5 bis 13 %) werden keine verzweigten Produkte mehr beobachtet; es bilden sich höhere Kohlenwasserstoffe vom Hexan bis zum Decan.

Die Wechselwirkung zwischen Gasen und Festkörpern während der Bestrahlung und die dabei auftretenden Energieübertragungen wurden deutlich an einem von A. H. Charlesby, Sivenham, erwähnten Fall, wo durch Zugabe von Glasstaub während der Bestrahlung die Polymerisation auf die achtfaute Geschwindigkeit anstieg. Charlesby regte die Untersuchung von technischen Prozessen an, bei denen gleichzeitig Wärme und Strahlung zugeführt werden.

Die Ketten-Oxydation von Kohlenwasserstoffen verläuft unter Bestrahlung bei tieferer Temperatur als ohne Bestrahlung. In manchen Fällen können Peroxyde isoliert werden, bevor Sekundärreaktionen die Peroxyde zerstören, fanden M. und J. Durup und M. Magat, Paris.

A. Henglein, Pittsburgh (USA), erhielt Dichlor-phosphine durch Bestrahlung von Phosphor-trichlorid in Gegenwart aliphatischer, olefinischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Elektronenbeschleuniger. Die Reaktion verläuft nach einem Kombinationsmechanismus mit einer Ausbeute von etwa 50 % des reagierten Materials bei einem Umsatz von 25 %. Mit den Olefinen wurden Ausbeuten von bis zu 12 Molekülen pro 100 eV absorbiert Energie erzielt. Die Doppelbindung wird nicht angegriffen, die PCl_3 -Gruppe wird vorwiegend in die α -Position gelinkt. G-Werte zwischen 5 und 7 wurden mit Mischungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe erhalten, mit aromatischen Verbindungen liegen die Ausbeuten noch etwas niedriger.

Durch Addition freier Radikale an Stickoxyd entsteht bei Bestrahlung von Chloroform-NO-Mischungen eine neue Nitroso-Verbindung, das Dichlor-nitroso-methan. Aus CCl_4 -NO-Mischungen erhält man Trichlor-nitroso-methan.

Eine sorgfältige Kostenanalyse für eine industrielle Bestrahlungsanlage trug I. M. Puig vor. ⁶⁰Co ist in den meisten Fällen der Verwendung gebrauchter Brennelemente wirtschaftlich überlegen.

M. Michaelis, Cambridge, Mass. (USA), legte ausführliche Kostenanalysen für Strahlenquellen wie ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs und Elektronenbeschleuniger vor. Letztere sind heute noch den Isotopenquellen

³) Fette, Seifen, Anstrichmittel 60, 1057 [1958].

⁴) A. Schöberl, diese Ztschr. 60, 7 [1948].

len, sowohl was die Investitions- als auch was die Betriebskosten anbelangt, überlegen. Allgemein liegen die Strahlungskosten zwischen \$ 8 und \$ 20 pro kWh Strahlung. Beim Übergang zu größeren Beschleunigungsanlagen und zu Strahlungsreaktoren lassen sich die Kosten um den Faktor 100 senken.

J. Rosen, Painesville, Ohio (USA), berichtete über Halogenierungen, die über Radikalkettenreaktionen verlaufen. Die Energiekosten der photochemisch ausgelösten Reaktionen sind sehr niedrig und können durch Kernstrahl-Auslösung nicht erreicht werden. Bei Chlorierung und Sulfochlorierung wirkt die γ -Strahlung als Radikalketten-Initiator und führt zu denselben Produkten wie der photochemische Prozeß. Bei der 10 Gammexan-Synthese wird die Energie sowohl bei Auslösung durch UV-Licht als auch durch 60 Co- γ -Strahlung mit gleicher Wirkung ausgenutzt, wie *P. R. Hills*, Harwell (England), fand.

85 % der Kernspaltungsenergie tritt in Reaktoren als kinetische Energie der Spaltstücke auf. Die Reichweite dieser Spaltstücke liegt in der Größenordnung von μ in Festkörpern, mm in Flüssigkeiten und cm in Gasen. Wenn diese Primärenergie auf chemische Systeme direkt übertragen werden soll, so muß der Kernbrennstoff in sehr fein verteilter Form vorliegen. 235 U-Glaswolle (*P. Harbeck*, New York), Uran-Staubteilchen (*J. K. Dawson*, Harwell, England) und mikroporöse Strukturen (*R. Coekelbergs*, Brüssel) kommen hierfür in Betracht. Die chemischen Endprodukte sind bei derartigen Anlagen mit den Spaltprodukten verseucht. Aus gasförmigen Endprodukten können die als Aerosole vorliegenden Spaltprodukte weitgehend herausgefiltert werden; Krypton, Xenon und Jod lassen sich dabei nicht erfassen. Die Produktion von Salpetersäure, aber auch die Gewinnung von Phenol aus Benzol und Wasser in Gegenwart von Sauerstoff und die Produktion von Acetylen aus Methan erscheinen möglich. [VB 249]

Rundschau

Die Einwirkung 2 bis 10 kV schneller Elektronen auf Metalloxyde untersuchten *C. v. Koch* und *O. Glemser*. ZnO -Pulver zeigt mit wachsender Stromdichte eine von grün nach blau übergehende Lumineszenz; nach Überschreiten eines Schwellenwertes der Stromdichte wird die Substanz in die Elemente zerlegt; an den kalten Wänden scheidet sich ein Zn -Spiegel ab. Der Schwellenwert der Stromdichte hängt von der Primärenergie der Elektronen ab. Analog verhält sich CdO ; in beiden Fällen beruht die Zersetzung des Oxyds nicht auf einer thermischen Reduktion, sondern auf der ionisierenden Wirkung der Elektronen. TiO_2 wird bei hoher Stromdichte zu blauem $TiO_{1.5}$ reduziert; hier sind offenbar ionisierende und thermische Wirkung gleichzeitig beteiligt. Al_2O_3 schmilzt bei hohen Stromdichten, wird aber nicht reduziert. Im Falle des ZnO werden etwa 9 % der eingestrahlten Energie für die Reduktion und die Verdampfung des Zn ausgenutzt. (Z. Elektrochem. 63, 557 [1959]). - Ko. (Rd 901)

Die Molekülstruktur des n-Butans untersuchte *K. Kuchitsu* mittels Elektronenbeugung. Die Atomabstände wurden zu $C-C = 1,539 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $C-H = 1,100 \pm 0,003 \text{ \AA}$ bestimmt; die Bindungswinkel sind mit $\angle C-C-C = 112^\circ 9' \pm 9'$ bzw. $\angle C-C-H = 110^\circ 22' \pm 15'$ deutlich größer als der Tetraeder-Winkel. n-Butan existiert im Gaszustand in zwei rotatiosomeren Formen, der trans- und der gauche-Form. Eine Abschätzung der Energiedifferenz zwischen beiden Formen lieferte ungefähr 650 cal/Mol, wobei die trans-Form stabiler und demzufolge auch mit etwa 60 % am Isomeren-Gleichgewicht beteiligt ist. (Bull. chem. Soc. Japan 32, 748 [1959]). - Ko. (Rd 898)

Die Leitfähigkeit gelöster metallorganischer Verbindungen untersuchten *W. Strohmeier* und *F. Seifert* an Lösungen von MeR_2 ($Me = Be, Mg, Zn, Cd, Hg$; $R = C_2H_5, C_6H_5$) in Benzol, Dioxan, Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Triäthylamin. Die Leitfähigkeit hängt in erster Linie von der DK des Lösungsmittels ab und nimmt mit steigender DK zu. Daneben spielen die Elektronendonor-Stärke des Lösungsmittels und die Elektronenacceptor-Stärke der metall-organischen Verbindung eine Rolle. Entsprechend der Abstufung der Elektronenacceptor-Stärke steigt die Leitfähigkeit in einem gegebenen Lösungsmittel in der Reihenfolge

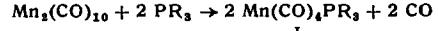


an. Bei Lösungsmitteln mit etwa gleicher DK ist die Leitfähigkeit im Lösungsmittel größerer Donator-Stärke größer. Am besten ionisierend wirkte Tetrahydrofuran, das die größte DK besitzt und daneben ein guter Donator ist. Diese Tatsache erklärt den empirischen Befund, daß metallorganische Reaktionen, die z. B. in Diäthyläther nicht ablaufen, in Tetrahydrofuran erzwungen werden können. (Z. Elektrochem. 63, 683 [1959]). - Ko. (Rd 903)

Über das CO-C-Eisen-Verfahren berichten *J. Willems* und *G. Quade*. Das Eisenerz reagiert in einer Wirbelschicht bei 500 bis 600 °C mit CO; dabei scheidet sich nach dem Boudouard-Gleichgewicht Kohlenstoff ab, und zugleich wird das Erz teilweise reduziert. Die Boudouard-Reaktion liefert so viel Wärme, daß eine Energiezuführung von außen überflüssig wird. In einer zweiten Stufe wird das Erz bei 800 bis 900 °C durch den abgeschiedenen Kohlenstoff unter Wärmezufuhr endgültig reduziert; diese Reaktion kann in Wirbelschicht oder in einem einfachen Ofen vorgenommen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei dieser zweiten Stufe wesentlich höher als bei der Reduktion mit Koks. Nach *E. Wicke* und Mitarbeitern ist technisch ein Verbrauch von 1200 Nm³ Kohlenoxyd-Gas je t Eisenpulver zu erwarten. (Stahl u. Eisen 79, 1058 [1959]). - Ko. (Rd 902)

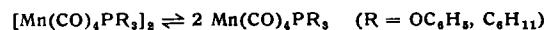
Diboran aus BCl_3 und SiH_4 erhielten *R. Schaeffer* und *L. Ross* in 67-proz. Ausbeute. Die Reaktion wird durch Methylradikale gestartet (45 min UV-Bestrahlung einer Mischung aus 0,19 mmol Azomethan, 4,57 mmol SiH_4 und 1,52 mmol BCl_3 bei Raumtemperatur). Da Methan als Nebenprodukt auftritt, ist anzunehmen, daß der Primärzustand der Reaktion ein Angriff der CH_3 -Radikale auf das SiH_4 -Molekül ist. Bestrahl man Azomethan und SiH_4 allein, so läßt sich nur ein Teil des Silans zurückgewinnen. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3486 [1959]). - Hg. (Rd 906)

Phosphin-mangan-tetracarbonyle, $Mn(CO)_4PR_3$, stellten *W. Hierber* und *W. Freyer* gemäß



I

dar. Für $R = C_2H_5$ und C_6H_5 ist I monomer, ebenso sind die entsprechenden Triphenylarsin- und Triphenylstibin-mangan-tetracarbonyle monomer. Diese Verbindungen sind paramagnetisch, entsprechend einem ungepaarten Elektron. Für $R = OC_6H_5$ und Cyclohexyl ist I dagegen dimer und diamagnetisch. Die gelben Xylo-Lösungen der dimeren Verbindungen werden oberhalb 100 °C tiefrot; magnetische Messungen zeigen, daß die Farbänderung auf einem Dissoziationsgleichgewicht



beruht. Die monomeren Verbindungen sind nach IR-Untersuchungen trigonal-bipyramidal gebaut. (Chem. Ber. 92, 1765 [1959]). - Ko. (Rd 899)

Eisen-carbonyle und substituierte Acetylene reagieren zu einer Reihe der verschiedensten Organo-eisen-carbonyle, wie *W. Hübel*, *E. H. Braye*, *A. Clauss*, *E. Weiss*, *U. Krämer*, *D. A. Brown*, *G. S. D. King* und *C. Hoogzand* fanden. Zahl und Art der Reaktionsprodukte hängt von den Ausgangsbedingungen ab, insbes. von der Art der Ausgangsverbindungen und vom Fe:Acetylen-Verhältnis. Eisen-pentacarbonyl z. B. liefert mit Diphenyl-acetylen bei 140 bis 160 °C eine Verbindung der Zusammensetzung $Fe(CO)_4(C_6H_5C_2H_5)_2$ (I) neben geringen Mengen $Fe_2(CO)_4(C_6H_5C_2H_5)_4$ (II). II entsteht, neben anderen, auch aus $Fe_2(CO)_4$ und Diphenyl-acetylen bereits bei Zimmertemperatur. Setzt man Eisen-pentacarbonyl und Diphenyl-acetylen bei 200 bis 240 °C um, so entsteht neben I ein sehr stabiler Komplex der Zusammensetzung $Fe(CO)_3(C_6H_5C_2H_5)_2$ (III). I und III werden auch aus aktivem Eisen-Pulver, Diphenyl-acetylen und CO unter den Bedingungen der Carbonyl-Synthese in guter Ausbeute erhalten. Die Acetylen-Komponente ist in den meisten dieser Verbindungen nicht mehr unverändert vorhanden, sondern zu Ring-Systemen kondensiert. So ist I als Tetraphenyl-cyclopentadienon-eisen-tricarbonyl anzusprechen. (J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 204 [1959]). - Ko. (Rd 904)

Wasserstoff, gelöst in Wasser, läßt sich nach *R. H. Robinson* und *D. B. Conklin* leicht mit $KMnO_4$ bestimmen. Die Reduktion wird optimal bei 75 °C ausgeführt (25 min) und die Konzentration des Reduktionsproduktes spektrophotometrisch bei 350 μm gegen eine entgaste Blindprobe gemessen. Zur pH-Stabilisierung ist der $KMnO_4$ -Lösung 0,1 m Na_2HPO_4 zugesetzt. In Gegenwart organischer Materials erhält man hohe Blindwerte. (Analytic. Chem. 31, 1598 [1959]). - Se. (Rd 888)

Aminophosphonium-salze, $[R_3PNH_2]X$, die Phosphor-Analogen 1,1,1-trisubstituierter Hydrazinium-salze, konnten *H. H. Sisler* und Mitarb. durch Reaktion von Chloramin mit trisubstituierten Phosphinen in nahezu quantitativen Ausbeuten darstellen. Salze,