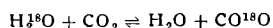


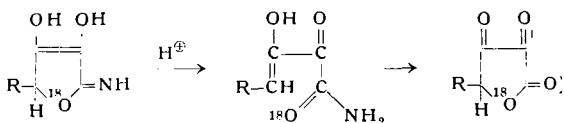
führen. Das quantitativ gebildete  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  überträgt den isotypen Sauerstoff in einem berechenbaren Gleichgewicht auf das  $\text{CO}_2$ :



Phenole, Phenoläther und Sulfo Säuren setzen sich mit dem Reagens nicht vollständig um.

Der Einbau des  $^{18}\text{O}$  in organische Verbindungen geschieht durch Hydrolyse von Säurehalogeniden mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  zu den Säuren, durch Reaktion von Grignard-Verbindungen mit  $^{18}\text{O}_2$  zu Alkoholen und durch Austausch in  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Alkohole, Äther und Säure-Derivate tauschen nicht aus; bei Aldehyden wird der Sauerstoff dagegen relativ schnell, bei Ketonen langsamer gegen  $^{18}\text{O}$  über das Hydrat (nicht Enol) ausgetauscht.

Mit Hilfe von  $^{18}\text{O}$ -markierten Verbindungen wurden viele Reaktionsmechanismen geklärt: Die Esterbildung und -hydrolyse (O-Acyl- und O-Alkyl-Spaltung je nach Reaktionspartner); die Acetal-Bildung (die markierte Carbonyl-Verbindung liefert isotypen-freies Acetal und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ); die Ringöffnung eines Iminolactons zum Amid in saurem Medium (es tritt keine Hydrolyse ein; unter oxydierenden Bedingungen kann der Ring wieder geschlossen werden, wobei der Sauerstoff ein Carbonium-Ion angreift);



die *Van-Slyke-Reaktion* mit Glutamin (auch hier Angriff eines Sauerstoffs auf ein Carbonium-Ion); die Umlagerung von Salicylsäure-Derivaten nach *Brenner* (Wasser ist nicht beteiligt); die biochemische Phenol-Hydroxylierung (der Sauerstoff stammt aus der Luft); die Umlagerung von Phenyl-vinyl-carbinol zu Zimt-alkohol (über ein wahrscheinlich nicht ebenes Carbonium-Ion) und die Spaltung von Cholestenol-benzoat an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu epi-Cholestenol (die Bildung eines *Benderschen* Zwischenproduktes wurde diskutiert).

Das Isotop  $^{17}\text{O}$  ist zu kernmagnetischer Resonanz befähigt, allerdings ist der Nachweis des nichtangereicherten Isotops etwa  $10^5$ -mal schwieriger als bei Protonenresonanz. Mit zunehmendem Molekulargewicht verbreitern sich die Dispersionssignale. Die untersuchten niederen Alkohole zeigen eine charakteristische Linienverschiebung (*chemical shift*). [VB 283]

## GDCh-Ortsverband Bonn

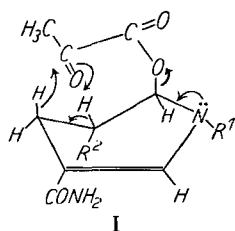
19. Januar 1960

K. WALLENFELS, Freiburg/Brsg.: *Mechanismus der Wasserstoff-Übertragung mit Pyridinnucleotiden.*

Die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff durch das Pyridiniumsalz-Dihydropyridin-System wäre prinzipiell nach drei Mechanismen möglich:

1. Getrennter Übergang von 2 e und 1  $\text{H}^+$ .
2. Getrennter Übergang von 1 e und 1  $\text{H}^+$ .
3. Gleichzeitiger Übergang von 2 e und Wasserstoffkern, d. h.  $\text{H}^-$ .

Die Tatsache des direkten H-Transfers schließt die erste Möglichkeit aus, so daß zwischen 2 und 3, d. h. einem radikalischen und polaren Prozeß zu entscheiden ist. Die Synthese zahlreicher Modellverbindungen dieser Reihe ermöglichte es, den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktivität zu ermitteln. Hierbei zeigte sich absolute Übereinstimmung im Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Reaktivität der Verbindungen in Reaktionen, bei welchen Wasserstoff-Transfer oder typische Anionen-Übertragung (Beispiel  $\text{CN}^-$ ) stattfindet. Außerdem macht die äußerst niedrige Aktivierungsenergie (3–4 kcal/Mol) in diesen Oxydoreduktionen den Radikalprozeß unwahrscheinlich. Der Hydrid-Transfer findet wahrscheinlich in einem Komplex oder einer Additionsverbindung aus Wasserstoff-Donator und -Acceptor statt. Derartige Komplexe werden am Enzym gebildet. In vitro ließen sich kristallisierte Additionsverbindungen z. B. aus Dihydropyridinen und Säuren darstellen. Daß innerhalb solcher Intermediärverbindungen ein Hydrid-Transfer stattfinden kann, zeigt das Beispiel der kristallisierten Verbindung aus Brenz-



$\text{R}^1 = 2,6$ -Dichlor-benzyl-

$\text{R}^2 = 2,4$ -Dinitro-phenylsulfonyl-

I

traubensäure und einem DPNH-Modell (I). Erhitzt man Brenztraubensäure mit dem Dihydropyridin einige Stunden auf  $80^\circ\text{C}$ , so läßt sich aus dem Reaktionsprodukt Milchsäure isolieren. Hydrid-Transfer ist auch von einem Dihydropyridin auf ein Pyridiniumsalz möglich, welches eine entsprechend hohe Anionen-Affinität aufweist (Transhydrogenierung). Auch hier ist intermediäre Komplexbildung wahrscheinlich. In solchen Direktübertragungen von Wasserstoff sind die 1,4-Dihydropyridine den isomeren 1,6- und 1,2-Dihydropyridinen weit überlegen. Von den Dihydropyridinen unterscheiden sich in den Eigenschaften prinzipiell die Reduktionsprodukte, die man aus Pyridiniumsalzen durch Reduktion mit elektronenliefernden Reagentien wie  $\text{Cr}^{2+}$ , Mg in KOH oder Zn-Cu-Paar erhält. Sie weisen die 1,6-Dihydropyridin-Struktur auf, sind aber dimer (Tetrahydro-6,6'-dipyridyle). Bei der Oxydation gehen sie unter Abgabe von lediglich 1 e pro Pyridin-Ring wieder in die monomeren Pyridinium-Kationen über. Zur Wasserstoff-Abgabe sind sie offenbar nicht befähigt. Auch diese Verbindungen addieren Säuren oder stark polarisierte Verbindungen wie  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCl}$ . Es wurde erörtert, ob in den natürlichen Oxydo-Reduktionskatalysen auch von dieser Reaktivität des Pyridinium-Systems Gebrauch gemacht wird. Möglichkeiten bestehen bei unter Elektronenaufnahme verlaufenden Reaktionen wie der reduktiven Dimerisierung von Farnesyl-pyrophosphat ( $2\text{R-O-P-OP} \rightarrow \text{R-R} + 2\text{PP}$ ). Hier wird reduziertes Pyridinium-nucleotid zwar gebraucht, es ist aber keine Aufnahme von Wasserstoff nachweisbar. [VB 289]

## GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 25. Januar 1960

W. H. NEBERGALL, Bloomington (USA), z. Zt. Braunschweig: *Hydrolyse von Phenyl-dichlorsilan*<sup>1</sup>.

Die Hydrolyse von Organohalogensilanen ist bislang meist nur an Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{SiX}$ ,  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  und  $\text{RSiX}_3$  studiert worden ( $\text{R} = \text{Alkylgruppe}$ ,  $\text{X} = \text{Halogenatom}$ ). Es finden sich keine Untersuchungen über die Hydrolyse von Verbindungen des Typs  $\text{ArSiH}_2\text{X}$ , in der Ar eine Aryl-Gruppe ist und wo neben dem Wasserstoff-Atom auch Halogenatome X stehen. Dem Vortr. wurde Phenyl-dichlorsilan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ , zur Untersuchung von der General Electric Company zur Verfügung gestellt.

Die direkte Hydrolyse von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$  mit Wasser liefert ein gummiähnliches, polymeres Gel von hohem Molegewicht. Die Hydrolyse mit einem Wasser-Äther-Gemisch gibt jedoch ein flüssiges Hydrolysat der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHO})_x$ , wobei  $x \geq 3$  sein kann. Eine fraktionierte Destillation des Hydrolysats gab das cyclische Trimer  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHO})_3$ , Diphenylsilan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$  und 1,3-Diphenyl-disiloxan  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2)_2\text{O}$ . Es wurde bewiesen, daß die letzten beiden Produkte durch eine Umgruppierung im Hydrolysat während der Destillation entstanden waren. Pyrolyse des gelatinösen Destillationsrückstandes liefert geringe Anteile an Benzol, Diphenylsilan, 1,3-Diphenyl-disiloxan und 2,4,6-Triphenyl-cyclotrisiloxan. Eine Molekulardestillation des Hydrolysates von Phenyl-dichlorsilan, um thermische Umgruppierungen zu verhindern, führt ausschließlich zum cyclischen Trimeren  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHO})_3$ .

Das mittlere Molegewicht des Hydrolysats nimmt ab, wenn man die Konzentration des Phenyl-dichlorsilan im Wasser-Äther-Gemisch herabsetzt. Das cyclische Trimer wird in Polymere höheren Molekulargewichts umgewandelt, wenn es längere Zeit steht, beim Erhitzen und bei der Behandlung mit Salzsäure.

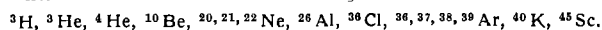
2,4,6-Triphenyl-cyclotrisiloxan wird durch Lithium-aluminiumhydrid zu Phenylsilan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$  reduziert und reagiert mit Phenyl-lithium unter Bildung von Tetraphenylsilan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ , und dem Lithiumsalz des Triphenylsilanols,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOLi}$ . [VB 292]

## Physikalisches Kolloquium Heidelberg

am 15. Januar 1960

J. ZÄHRINGER, Heidelberg: *Neuere Ergebnisse über K-Ar-Alter und Bestrahlungsalter von Meteoriten und Tektiten.*

In letzter Zeit wurden in Meteoriten mehrere kleinste radioaktive und stabile Elemente nachgewiesen, die durch Kernreaktionen der kosmischen Ultrastrahlung entstanden sind:



Die Größe der Aktivitäten ist z. B. bei  $^3\text{H}$  0,5–0,1 Zerf./min·g bei  $^{36}\text{Cl}$  0,03 bis 0,003 und bei  $^{40}\text{K}$  0,003 Zerf./min·g. Hieraus ergibt sich als wichtiges Resultat, daß die Zahl der Teilchen/cm<sup>2</sup> der kosmischen Strahlung außerhalb der Erde mindestens doppelt so groß ist wie die 1954 am Nordpol gemessene Teilchenzahl. Ferner kann man aus diesen Aktivitäten schließen, daß sich die kosmische Strahlungsintensität innerhalb der letzten  $10^9$  a nicht wesentlich geändert hat.

<sup>1</sup>) Dissertation W. F. Mivelaz jr., Indiana University 1956.

Mit Hilfe der in Meteoriten angesammelten Zerfallsprodukte ( $^3\text{He}$ ,  $^{36}\text{Ar}$  und  $^{40}\text{Ar}$ ) obiger Isotope kann man die Zeit bestimmen, seit der die Meteorite der kosmischen Strahlung ausgesetzt waren. Die vorläufigen Ergebnisse besagen, daß die Bestrahlungsalter der Eisenmeteorite mit  $10^9$  a alle größer sind als die der Steinmeteorite mit  $10^7$ – $10^8$  a. Ferner wird über die K-Ar-Altersbestimmungen an Eisenmeteoriten berichtet, die überraschende Werte von  $7 \cdot 10^9$ – $10 \cdot 10^9$  a liefern, während die Entstehungsalter der Steinmeteorite zwischen  $4,5 \cdot 10^9$  und  $0,3 \cdot 10^9$  a liegen. Die ursprüngliche Vorstellung, daß alle Meteorite Reste eines planetenähnlichen Gebildes waren, das zu einem Zeitpunkt entstanden und durch eine einmalige Katastrophe zerplatzt ist, scheint nicht mehr haltbar zu sein. Man muß diesen Vorgängen, sowohl der Entstehung wie dem Auseinanderbrechen, größere Zeiträume – vielleicht Milliarden Jahre – zubilligen.

Neuere K-Ar-Alter von Tektiten verschiedener Fundorte werden mitgeteilt. Tektite von Texas und Mähren haben Alter von  $29 \cdot 10^6$  bzw.  $8,7 \cdot 10^6$  a. Zwölf Proben von 8 verschiedenen Fundorten in Indochina, Indonesien, auf den Philippinen und in Australien ergaben übereinstimmend Alter von 600 000 Jahren. Die Alterswerte stimmen etwa mit dem Alter der Formation überein, in der sie gefunden wurden. Dies bedeutet, daß die Tektite kurz vor ihrem Auffallen völlig geschmolzen wurden und mit großer Wahrscheinlichkeit in Erdnähe entstanden sind. Zusammen mit anderen Untersuchungen bleibt als wahrscheinlichste Möglichkeit, daß Tektite durch einen Einschlag eines außerirdischen Körpers (Meteorit, Asteroid, Komet) aus irdischem Material entstanden sind. [VB 288]

am 22. Januar 1960

E. ESTERMAN, London: Messung der Geschwindigkeitsverteilung an geraden und reflektierten Atomstrahlen.

Die Grundlagen zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung wurden im 19. Jahrhundert mit der Entwicklung der kinetischen Gastheorie gelegt. Erste Experimente unternahm 1919/20 Otto Stern, um festzustellen, ob im Molekülstrahl die Maxwell-Verteilung verwirklicht ist. Die gefundene Abweichung wurde mit

dem Einwand *Einsteins* erklärt, daß die normale Maxwell-Verteilung nur für ein ruhendes Gas gilt, während für einen Atomstrahl eine Proportionalität der Wahrscheinlichkeitsfunktion zu  $v^3$  auftreten muß.

Stern führte seine Messungen mit einem rotierenden Auffänger aus, bei dem die Geschwindigkeitsverteilung nach Art der Coriolis-Abweichung bestimmt wurde. Bei Atomen, die ein magnetisches Dipolmoment haben, kann die Geschwindigkeitsverteilung aus der Ablenkung bestimmt werden, die beim Anlegen eines transversalen magnetischen Feldes auftritt. Schließlich kann die Messung im Schwerfeld der Erde vorgenommen werden. Besonders wurden solche Messungen an Cs-Atomen erwähnt, bei denen eine Abweichung von  $1/1700$  mm bei einer Strahllänge von 2,00 m festgestellt wurde. Mit einem verschiebbaren Auffänger konnten so die einzelnen Geschwindigkeitskomponenten gemessen werden. Die bisher beschriebenen Methoden lassen nur Meßgenauigkeiten von etwa 10 % zu.

Exaktere Untersuchungen wurden mit der Methode der Laufzeitmessung möglich. Die Anordnung für diese Messungen entspricht der Messung der Lichtgeschwindigkeit durch *Fizeau*. Jedoch wurde die Anordnung dahingehend verbessert, daß das zweite Rad gesondert angetrieben wurde, jedoch in der Phasenlage definiert gegen das erste verschoben werden konnte. Sämtliche erwähnten Messungen wurden an K-Atomstrahlen vorgenommen. Die Messungen ergaben eine gute Bestätigung der Maxwell-Verteilung.

Zum Abschluß wurden Messungen erwähnt, bei denen der Atomstrahl nicht direkt die rotierenden Räder passieren konnte, sondern bei dem die Atome zunächst an einer erwärmten Platte reflektiert wurden. Die Intensität des Atomstrahls nahm bei diesen Versuchen auf  $1/1300$  der vorher gemessenen ab, doch konnten die Teilchen im *Langmuir-Taylor*-Detektor noch nachgewiesen werden. Auch diese Messungen ergaben eine gute Übereinstimmung mit der Maxwell-Verteilung. Die Messungen zeigten ferner, daß der Akkomodationskoeffizient mit steigender Temperatur der Reflektorplatte abnimmt. Als Verweilzeit der Atome auf der geheizten Wolfram-Platte wurden etwa 1000 Atomschwingungen des Wolfram-Kristallgitters angegeben. [VB 287]

## Rundschau

Das Mindestalter der chemischen Elemente und damit des Sonnensystems hat J. H. Reynolds aus dem  $^{129}\text{Xe}$ -Gehalt eines 1919 in den USA niedergegangenen Steinmeteoriten auf  $4950 \cdot 10^6 \pm 150 \cdot 10^6$  Jahre geschätzt. Die bisher angegebenen Werte lagen zwischen  $5050 \cdot 10^6$  und  $7500 \cdot 10^6$  Jahren.  $^{129}\text{Xe}$  ist das stabile Endprodukt des mit einer Halbwertszeit von  $17 \cdot 10^6$  Jahren zerfallenden  $^{129}\text{J}$ . Dieses Jod-Isotop kommt in der Natur heute nicht mehr vor. Zwischen der Entstehung des  $^{129}\text{J}$  (= der chemischen Elemente) und der Bildung des Meteoriten muß also ein relativ „kurzer“ Zeitraum gelegen haben. Aus dem  $^{129}\text{Xe}$ -Gehalt des Meteoriten lassen sich dafür  $350 \cdot 10^6$  Jahre schätzen. Addiert man diese Zahl zum durchschnittlichen Alter der Steinmeteoriten ( $4600 \cdot 10^6$  Jahre), so erhält man das angegebene Mindestalter der Elemente. Die Meteoriten-Probe enthielt insgesamt  $42 \cdot 10^{-12}$  g Xe, die massenspektroskopisch auf ihren  $^{129}\text{Xe}$ -Gehalt untersucht wurden. (Chem. Engng. News 38, Nr. 2, 40 [1960]). –Hg. (Rd 82)

Ein neues Verfahren zur Fernseh-Großprojektion ist in der Schweiz unter dem Handelsnamen Eidophor® entwickelt worden. Kernstück der Projektoren ist ein Hohlspiegel, den ein 0,1 mm dicker Ölfilm bedeckt. Ein auf diesen Film treffender Elektronenstrahl belädt ihn mit negativen Ladungen. Das System aus Ölschicht und geerdetem Metallspiegel wirkt wie ein Kondensator, d. h. auf dem Metall werden positive Ladungen induziert, welche die auf dem Film sitzenden negativen Ladungen anziehen und die Ölschicht deformieren. Der Ölfilm wird über Spiegel so angestrahlt, daß nur das von den deformierten Stellen reflektierte Licht auf den Bildschirm gelangen kann. Entscheidend sind Zähigkeit und elektrische Leitfähigkeit des Öles, die durch Zusätze so geregelt werden müssen, daß etwa  $1/100$  sec nach Auftreffen des Elektronenstrahles die gesamte Ladung abgefließen und die Oberfläche wieder geglättet ist. –Hg. (Rd 81)

Die Adsorption negativ geladener Komplexe an Kationen-Austauschern beobachteten K. A. Kraus, D. C. Michelson und F. Nelson. Sie fanden, daß  $(\text{FeCl}_4)^-$ ,  $(\text{GaCl}_4)^-$  und  $(\text{AuCl}_4)^-$  an Dowex-50 X-12 ( $\text{H}^+$ -Form) um so fester adsorbiert werden, je höher die Ionenstärke des Lösungsmittels ist. Mit konzentrierten Chlorid-Lösungen findet man Verteilungskoeffizienten bis zur Größenordnung  $10^5$ . Anionische Komplexe von Sb(V) und Tl(III) werden weniger fest adsorbiert, solche von Mn(II), Co(II), Zn(II), Bi(III),

und Sn(IV) praktisch gar nicht. Das Verfahren ist daher z. B. brauchbar, um  $^{67}\text{Ga}$ , das durch Bestrahlung von Zn hergestellt wurde, von diesem abzutrennen. Die Adsorption der Anionen beruht vermutlich auf einer Wechselwirkung mit der organischen Substanz (Polystyrol vernetzt mit Divinylbenzol) des Austauschers. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3204 [1959]). –Hg. (Rd 63)

Eine elektronen-optische Herstellung freitragender Mikrogitter beschreiben H. Boersch, H. Hamisch und K. H. Löffler. Ein Maschennetz wird mit Elektronen verkleinert auf einer Lackschicht abgebildet, die sich auf einer Cu-Unterlage befindet. Infolge der hierbei an den bestrahlten Stellen eintretenden Vernetzung läßt sich der Lack nur in den unbestrahlten Bereichen auflösen. Auf den freien Stellen wird elektrolytisch Nickel abgeschieden und das gebildete Ni-Gitter durch Entfernung des Kupfers und des Lackes mit Chromsäure-Lösung freigelegt. Das gleiche Verfahren erlaubt die Herstellung von Kreisblenden mit Öffnungen von  $< 1 \mu$  Durchmesser. (Naturwissenschaften 46, 596 [1959]). –Ma. (Rd 49)

Herstellung und Eigenschaften von Trichlor-cyan-silan beschreiben A. Kaczmarezyk und G. Urry. Bei Einwirkung von flüssigem oder gasförmigem Disilizium-hexachlorid auf  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  bei ca.  $100^\circ\text{C}$  im Vakuum entsteht  $\text{Cl}_3\text{SiCN}$ , das durch fraktionierte Kondensation von unverändertem  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  getrennt wird. Die Verbindung ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit,  $F_p = -46,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ , deren Dampfdruck nach  $\log P_{\text{mm}} = 7,751 - \frac{1687}{T}$  berechnet werden kann. Hieraus läßt sich  $K_p$   $73,2^\circ\text{C}$  extrapolieren und die *Trounson*-Konstante zu 22,2 berechnen. Die Konstitution stimmt mit dem IR-Spektrum überein. (Abstracts 136. Meeting ACS, Sept. 1959). –Ma. (Rd 24)

Die Acidität der Halogenwasserstoffe und von Perchlorsäure in Essigsäure bestimmten G. Schwaizenbach und P. Stensby. Während die genannten Säuren in der relativ starken Base  $\text{H}_2\text{O}$  unter Ausbildung des Oxonium-„Salzes“ praktisch völlig dissoziiert und somit starke Elektrolyte sind, sind sie in der wesentlich schwächeren Base  $\text{CH}_3\text{COOH}$  infolge der geringeren Tendenz zur Ausbildung des Acetacidium-Ions schwächere Elektrolyte und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Acidität. Als Aciditätsunterschied wird der Unterschied im Protonendruck der Lösungen definiert.