

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 3. Juni 1960

EUGEN MÜLLER, Tübingen: Neues aus der Chemie der Aroxylyle.

Nach der Synthese des ersten, auch in festem Zustand stabilen monomeren Aroxylys, des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxylyls ist eine Reihe weiterer, farbiger, stark paramagnetischer Aroxylyle hergestellt worden, darunter solche, die auch ein H-Atom am α -C-Atom einer p-ständigen Gruppe des Phenolkerns tragen. Ferner gelang es Analoga des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxylyls herzustellen, die in festem Zustand farblos und diamagnetisch, in Lösung teilweise oder ganz als freie Radikale vorliegen.

Zur Chinoläther-Bildung wurden drei neuartige Beispiele gegeben: 1. Bildung eines inneren Chinoläthers aus 2.4; 2'.4'-Tetra-tert.-butyl-1.1'-dihydroxydiphenyl; es entsteht ein Spiro-[oxa-benzocyclobutan-cyclohexadienon]-Derivat. 2. Der aus „blauem Aroxylyl“ und Diphenyl-hydroxylamin entstehende Chinoläther zerfällt thermisch in zwei stabile, durch EPR-Messung nachweisbare Radikale. 3. Oxime bilden ebenfalls leicht Chinoläther. Am Beispiel des Chinoläthers aus 3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzaloxim und „blauem Aroxylyl“ wurde die mehrfache, sukzessiv mögliche Dehydrierbarkeit der beiden Hydroxy-Gruppen des Hydroxy-benzaloxims und die Reihenfolge der Dehydrierbarkeit der beiden OH-Gruppen gezeigt. In diesem und auch in ähnlichen Fällen gelingt die Deutung der komplizierten EPR-Spektren (14, 20, 21 Linien) sowohl nach Zahl der Linien als auch im Hinblick auf das gegenseitige Intensitätsverhältnis. Das statistische Gewicht einiger mesomerer Formen läßt sich abschätzen.

Abschließend wurden Beispiele aus der Naturstoffchemie gegeben. So gelingt der Nachweis intermediär auftretender Aroxylyle bei der Dehydrierung substituierter p-Hydroxy-zimtsäureester. Die Versuche bestätigen die Anschauung K. Freudenberg's über die Lignin-Bildung. Auch Griseofulvin-artige Stoffe lassen sich aus entspr. Phenolen durch Dehydrierung mit Aroxylylen gewinnen.

Es folgte eine Diskussion des reaktiven Verhaltens der Aroxylyle ($5\pi(\pm) + e \rightleftharpoons 6\pi(-)$) für die als spezifische Radikalreaktion die Chinolätherbildung neben den schon bekannten Radikalreaktionen wie Dimerisierung und Disproportionierung hinzutritt.

[VB 355]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 21. Juni 1960

G. V. SCHULZ, Mainz: Die Wechselwirkung zwischen Fadenmolekülen und Lösungsmitteln.

Die Dichte des Knäuels, den ein lineares Fadenmolekül in Lösung einnimmt, wird zweckmäßig durch dessen Trägheitsradius $r^2 = (\sum r_i^2)/N$ ausgedrückt, der durch Messung der Lichtstreuung in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel oder durch Viskositätsmessungen bestimmt werden kann. Die Theorie und Praxis dieser Messung ist heute gesichert.

Der Trägheitsradius wird durch „innere“ und „äußere“ Ursachen bestimmt. Die inneren Ursachen sind Anzahl und Abstand der Kettenatome und Rotationsbehinderung durch die Substituenten an der Kette, die äußere Ursache ist die Wechselwirkung des Knäuels mit dem Lösungsmittel, die, wie durch eine größere Versuchsserie gezeigt wird, allein im 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes (A_2) gegeben ist. Am Θ -Punkt, der Temperatur, bei welcher $A_2 = 0$ ist, sind nur die „inneren“ Ursachen maßgebend, so daß es möglich ist, die Rotationsbehinderung quantitativ zu messen. Ein zweckmäßiges Maß für diese ist der mittlere gesperrte Winkel, der von der Volumbeanspruchung der Seitengruppen im Verhältnis zum Abstand der Kettenatome gegeben ist. Beispiels-

weise ist der gesperrte Winkel im Poly-dimethylsiloxan kleiner als im Polyisobutylene, da der Si-O-Abstand größer als der C-C-Abstand ist.

Durch Messung des Trägheitsradius in Lösungsmitteln mit verschiedenen Θ -Punkten läßt sich die Rotationsbehinderung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln. Beim Polymethylmethacrylat nimmt die so bestimmte Rotationsbehinderung im Temperaturbereich von -40° bis $+60^\circ\text{C}$ unerwarteterweise mit wachsender Temperatur zu. Dies wird darauf zurückgeführt, daß eine Konkurrenz zwischen den Rotationsfreiheitsgraden der Substituenten und den Rotationsfreiheitsgraden der Kettenatome besteht.

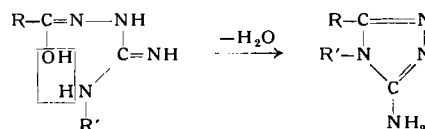
[VB 348]

GDCh-Ortsverband Aachen

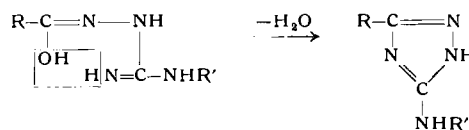
am 20. Mai 1960

H. GEHLEN, Potsdam: Neue Wege zur Darstellung von Derivaten des 1.2.4-Triazols.

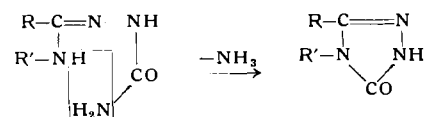
Die bekannte Überführung der 1-Acyl-semicarbazide in Triazolone durch alkalisches Verkochen¹⁾ läßt sich auf die 2- und 4-substituierten 1-Acyl-semicarbazide mit guter Ausbeute übertragen²⁾. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung von 1-Acyl-amino-guanidinen bilden sich Derivate des Aminotriazols



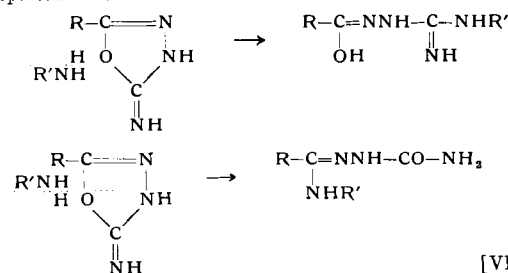
Verkochen in alkalischer Lösung liefert in der Amino-Gruppe substituierte Triazole:



Substituierte Ureido-amidine liefern beim Schmelzen oder alkoholischen Verkochen unter Ammoniak-Entwicklung Triazolone:



Die Acylamino-guanidine und Ureidoamidine entstehen beim Erhitzen von 2-Amino-1.3.4-oxadiazolen mit Arylamin-hydrochloriden, wobei der Oxadiazol-Ring in Abhängigkeit von der Art der Substituenten der Reaktionspartner in verschiedener Weise aufgespalten wird:



[VB 342]

¹⁾ H. Gehlen, Liebigs Ann. Chem. 563, 185 [1949].

²⁾ H. Gehlen u. W. Schade, Naturwissenschaften 46, 667 [1959].

Rundschau

Nakasait, ein andorit-ähnliches, neues Mineral, beschrieben Tei-ichi Ito und Hisashi Muraoka. Das in der Nakasé-Grube, Japan, in gold-führenden Stibnit- und Quarzadern, meist vergesellschaftet mit Freibergit und Zinkblende vorkommende Mineral hat die Zusammensetzung $\text{Pb}_4\text{Ag}_3\text{Cu Sb}_{12}\text{S}_{24}$. Es ist von hellgrauer Farbe mit metallischem Glanz und monoklin. Die Konstanten sind: $a = 13,02$, $b = 19,18$, $c = 102,24 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, 24 Formeleinheiten in der Elementarzelle, $d_x = 5,379$. (Z. Kristallogr. 113, 94 [1960]). — Ma. (Rd 304)

Neue Kernspaltprodukte in der Atmosphäre. Die durch elektrische Abscheidung sowie mittels Membranfilter beim Royal Cancer Hospital in London gesammelte atmosphärische Radioaktivität zeigte vom 28. Febr. — 1. März 1960 eine Erhöhung etwa um den Faktor 10. Die Abfallkurve der Spaltprodukte und die γ -Spektren

lassen einen starken Anteil kurzlebiger Nuclide erkennen, die dem französischen Kernwaffenversuch vom 13. Febr. 1960 zugeschrieben werden müssen. Der Absolutwert der Aktivität wird auf höchstens $2 \cdot 10^{-12} \text{ C/m}^3$ im Mittel über den genannten Zeitraum geschätzt. Keines der beteiligten Nuclide erreichte eine Konzentration, der biologische Bedeutung beizumessen wäre. (Nature [London] 186, 223 [1960]). (Ähnliche Beobachtungen wurden an anderer Stelle gemacht, so auch an zahlreichen Meßorten in der deutschen Bundesrepublik.) — Sn. (Rd 325)

Austauscher-Membranen zur Entsalzung radioaktiver Lösungen (wie Abwässer und dergl.) konstruierten E. J. Tuthill und G. G. Welch aus Glasfritten, zwischen die anorganische anionische Austauscher eingeschlammte wurden. Sie lassen sich außerordentlich leicht durch Fernbedienung ersetzen; fortspülen mit Wasser und