

# Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker

vom 25. bis 30. April 1960 in Stuttgart

## Plenar-Vorträge

*E. BÜNNING*, Tübingen: *Photoperiodische Reaktionen bei Pflanzen und Tieren (Die Orientierung der Organismen über den Ablauf der Jahreszeiten durch Tageslängenmessung)*.

*E. CREMER*, Innsbruck: *Methoden der Gaschromatographie und ihre Anwendung*<sup>1)</sup>.

*H. H. INHOFFEN*, Braunschweig: *Aus der Chemie der antirachitischen Vitamine*<sup>2)</sup>.

*H. KIENITZ*, Ludwigshafen/Rh.: *Moderne physikalische Methoden der Analyse*<sup>3)</sup>.

*E. KLEVER*, Berlin: *Das Chemische Zentralblatt und die Probleme der modernen Dokumentation*.

Der Chemiker verlangt von seinen Referatenorganen rasche Information und die Speicherung der ermittelten Tatsachen mit der Möglichkeit des Wiederauffindens. Um das zu erreichen, werden heute große Summen investiert. In der UdSSR beispielsweise stehen rund hundert Millionen DM jährlich zur Verfügung. Die Kosten werden aber rasch steigen, da sich die Literatur innerhalb von je acht Jahren verdoppelt. Für 1959 wird der Umfang der Literatur auf dem Gebiet der Naturwissenschaften auf rund 15 Millionen Textseiten geschätzt, wovon drei Millionen Seiten auf die Chemie entfallen. Im Chemischen Zentralblatt benötigte man zur Referierung rund 108000 Referate (17600 Seiten), wozu noch die Register kommen. Die Chemical Abstracts haben für die Chemiedokumentation 1959 rund drei Millionen \$ ausgegeben; das Generalregister erfordert zusätzlich 711000 \$. Vortr. schildert in Einzelheiten die Dokumentationsweise des Chemischen Zentralblattes, welches mit wesentlich geringeren Mitteln arbeiten muß. Können die Chemical Abstracts doch beispielsweise 94 Chemiker allein für die Registerarbeiten beschäftigen gegenüber 38 bis 40 beim Chemischen Zentralblatt. Dennoch ist es dem Chemischen Zentralblatt gelungen, vorbildliche Register zu erstellen, und selbst in USA zeigte sich bei einer Umfrage unter 321 Chemikern, daß 7,8 % das Zentralblatt benutzen.

Es wurden Anregungen und Vorschläge diskutiert, um die Dokumentationsmöglichkeiten auf dem Chemiegebiet zu verbessern. Besonders für die Registerherstellung bahnen sich durch Verwendung modernster Bürogroßmaschinen und Rationalisierungsmaßnahmen neue Möglichkeiten und Vereinfachungen an.

*L. KÜCHLER*, Frankfurt/M.-Höchst: *Herstellung und Anwendung von Schwerem Wasser* (vorgetr. von *H. Götte*)<sup>4)</sup>.

*G. PORTER*, Sheffield (England): *Flash Photolysis*<sup>5)</sup>.

*P. SCHLACK*, Frankfurt/M.-Höchst: *Leben und Wirken von William Küster*.

1959 waren drei Decennien vergangen, seit Prof. Dr. phil. Dr. med. h.c. *William Küster*, Ordinarius für organische und pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart, unerwartet bei der Vorbereitung einer Vorlesung in den Armen seines Assistenten Dr. *Rudolf Wolf* am 9. März 1929 verschieden ist. Vortr., ein Schüler Küsters, gab eine Übersicht über Leben und Wirken *William Küsters*, zu dessen größten wissenschaftlichen Leistungen die Aufstellung der Konstitutionsformel des *Häm*ins im Jahre 1912 gehört, die schließlich 1928 von *Hans Fischer* und Mitarbeitern durch die Synthese bestätigt wurde. Das mit zahlreichen Bildern versehene Vortragmanuskript wird im Archiv der TH Stuttgart verwahrt werden.

*A. SIMON*, Dresden: *Präparative und spektroskopische Untersuchungen an Sauerstoff-Verbindungen der Elemente der 4., 5. und 6. Gruppe des Periodensystems* (vorgetr. von *R. Paetzold*).

Untersuchungen an Siloxanen ergaben, daß solche mit gerader, unverzweigter Kette oder mit verzweigter Kette bzw. mit Vernetzungsstellen oder ringförmigem Aufbau schwungsspektroskopisch unterschieden werden können. Der Bindungsgrad der SiO-Bindung wächst mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten.

Von den Verbindungen der 5. und 6. Gruppe interessierten Fragen, die mit der Tautomerie der  $H_3PO_3$ , der  $H_2SO_3$  und der  $H_2SeO_3$  sowie ihrer sauren Ionen und organischen Derivate zu-

<sup>1)</sup> Vgl. *Angew. Chem.* 70, 42 [1958].

<sup>2)</sup> Erscheint in überarbeiteter Fassung in der *Angew. Chem.*

<sup>3)</sup> Erscheint ausführlich in *Angew. Chem.*

<sup>4)</sup> Erscheint ausführlich in der *Chemie-Ing.-Techn.*

<sup>5)</sup> Erscheint in überarbeiteter Fassung in der *Angew. Chem.*

sammenhängen. Vortr. fanden aus spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen, daß in der  $H_3PO_3$  ein tautomeres Gleichgewicht vorliegt, das weitgehend auf der Seite der PH-Form liegt. Auch dem  $H_2PO_3^-$ -Ion kommt die PH-Struktur zu. Tautomerie konnten Vortr. für dieses Ion im Gegensatz zum entspr.  $HSO_3^-$ -Ion nicht finden. Letzteres befindet sich in wässriger Lösung mit seiner tautomeren  $HOSO_2^-$ -Form, die in geringer Konzentration vorliegt, im Gleichgewicht. Die Existenz eines festen  $CsHSO_3$  und  $RbHSO_3$  wurde gesichert. Der  $H_2SeO_3$  und dem  $HOSeO_2^-$ -Ion kommen sowohl im festen Zustand als auch in wässriger Lösung die OH-Strukturen zu. Tautomerie besteht nicht. Das  $SeO_5^{2-}$ -Ion besitzt eine SS-Bindung, das  $Se_2O_5^{2-}$ -Ion eine  $SeOSe$ -Brücke. Die Alkylester der  $H_3PO_3$  und  $H_2SO_3$  zeigen wegen der geringen Beweglichkeit der Alkylgruppen keine Tautomerie. Die Schwefigsäureester und Phosphorsäureester umgelagert werden. Für die Reaktion des Dimethylsulfs mit J-Ionen zum Methansulfonat wurde der Mechanismus angegeben.

Von Arbeiten an SOS-Verbindungen seien die Darstellung des  $CH_3SO_2^-O-SO_2^-OCH_3$  aus  $CH_3SO_2^-OCH_3 + SO_3^-$  und die des  $S_4O_11F_2$  aus  $BF_3$ ,  $SO_3^-$  und  $H_2SO_4$  genannt. Die SOS-Verbindungen zeigen bei gleicher Kettenlänge einen Anstieg der symmetrischen SOS-Valenzfrequenzen mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten. Bei gleichem Substituenten und zunehmender Kettenlänge vermindert sich diese Frequenz.

An einer Reihe von  $SiOOSi$ -,  $SOOS$ - und  $POOP$ -Verbindungen konnten wir zeigen, daß die  $XOOX$ -Gruppierung stets sesselförmigen Bau besitzt.

Untersuchungen über den Bindungszustand von PO-Verbindungen ergaben, daß der Phosphor nur in stark elektronegativer Umgebung befähigt ist, p-d-π-Bahnen auszubilden. Das ergibt sich vor allem aus der Lage der PO-Valenzfrequenzen.

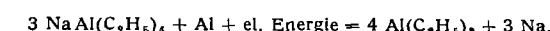
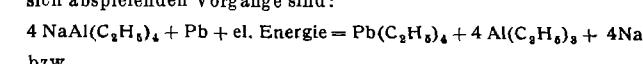
Wegen ihrer insektiziden Wirkung wurden Monofluor- und Difluor-diphosphorsäureester, ihre Thionoanalogen und substituierten Amide dargestellt. Durch nucleophile Reagenzien wird die POP-Brücke gespalten. Diese Reaktion ist der Schlüssel zur Darstellung weiterer Phosphorsäure-Derivate.

Im Anschluß an Untersuchungen an einfachen Estern der Phosphor-, Schwefel- und Selen-Sauerstoffsäuren haben Vortr. die cyclischen Ester dieser Verbindungen bearbeitet, wobei die Darstellung cyclischer Ester der  $H_2SeO_3$  und  $H_2TeO_3$  gelang. Die  $H_2TeO_3$  reagiert mit Diolen in der Orthoform und bildet bicyclische Ester.

*KARL ZIEGLER*, Mülheim/Ruhr: *Elektrolytische Herstellung von Metallalkylen und ihre möglichen Auswirkungen*.

Die Elektrolyse<sup>6,7)</sup> von  $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$  mit Anoden aus durch Äthylradikale angreifbaren Metallen führt zwar glatt zu  $Sb(C_2H_5)_3$  und  $Sn(C_2H_5)_4$ , ist aber sonst häufig dadurch kompliziert, daß kathodisch abgeschiedenes Aluminium die anodisch gebildeten Metallalkylen ganz (z. B. bei Zn, Cd, Bi) oder teilweise (z. B. bei Pb und Hg) unter Rückbildung von Aluminiumtriäthyl und Abscheidung der betr. Metalle wieder zersetzt. In diesen Fällen führt aber Arbeiten im Vakuum zum Ziel, worin die Metallalkyle abdestillieren, ehe sie zersetzt werden können<sup>8)</sup>. Auch Diaphragmen-Anordnungen sind brauchbar, bei der Übertragung ins Große aber macht der Abtransport des an der Kathode gebildeten festen Aluminiums Schwierigkeiten.

Vortr. hat zusammen mit *H. Lehmkuhl*, *E. Hüther*, *H. Dislich* und *W. Grimmel* Anordnungen entwickelt, die an der Kathode ein flüssiges Metall, und zwar geschmolzenes Natrium oder Natriumamalgam, liefern. Ein geeigneter Elektrolyt ist z. B.  $NaAl(C_2H_5)_4$ . In Vakuumzellen lassen sich mit Anoden aus den betr. Metallen und Kathoden aus Kupfer Elektrolysen betreiben, die als Destillat die Metalläthyle und im übrigen geschmolzenes Natrium als zusammenhängende Schicht unten in der Zelle liefern. Der Elektrolyt verhält sich hierbei wie eine Lösung von Natriumäthyl in Aluminiumtriäthyl<sup>9)</sup>. Es wird pro abgeschiedenes Äthyl 1 Mol  $Al(C_2H_5)_3$  frei. Die mit Anoden aus z. B. Blei oder Aluminium sich abspielenden Vorgänge sind:



<sup>6)</sup> K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* 67, 424 [1955].

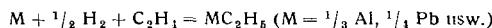
<sup>7)</sup> K. Ziegler, *Experientia* (Basel) Suppl. II, 274 [1955].

<sup>8)</sup> K. Ziegler, Franz. Pat. 1139719 v. 4. 7. 1957 (Dtsch. Prior. 26. 2. 1954, 24. 6. u. 21. 7. 1955).

<sup>9)</sup> F. Hein, E. Petzchner, K. Wagler u. Fr. A. Segitz, *Z. anorg. allgem. Chem.* 141, 161, 188, 224 [1924].

Zur Regenerierung des Elektrolyten wird im zweiten Falle zunächst ein Viertel des Aluminiumtriäthyls als „Produktion“ abgetrennt und dann werden drei Viertel mit Natriumhydrid und Äthylen in  $3\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  zurückverwandelt<sup>10,11</sup>. Bei der elektrolytischen Herstellung von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  muß man zunächst die beiden Metallalkyle trennen, wofür es eine Reihe von Methoden gibt, und dann den Elektrolyten aus dem Aluminiumtriäthyl regenerieren<sup>11</sup>.

In beiden Fällen ist die Bruttoreaktion



verwirklicht.

Die einfachsten Zellenanordnungen ergeben sich, wenn man — dann ohne Vakuum — mit Quecksilberkathoden arbeitet. Hierbei beträgt der Abstand zwischen Quecksilber-Kathode und Anode nur wenige Millimeter, und es wird durch eine intensive Strömung dafür gesorgt, daß gebildete Metallalkyle rasch weggeführt werden und sich die Stromwärme verteilt. Stromdichten bis  $50 \text{Amp}/\text{dm}^2$  bei Spannungen von einigen Volt sind leicht zu erreichen.

Das Verfahren eignet sich auch zur Herstellung der Komplexverbindung  $\text{Mg}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$ , die außerhalb der Zelle in Magnesiumdiäthyl und Aluminiumtriäthyl gespalten werden kann.

Will man die einfachen Amalgamzellen technisch zur Herstellung von Tetraäthylblei ausnutzen, so läßt sich die angegebene einfachste Bruttoreaktion nur verwirklichen, wenn man in einer sekundären Elektrolyse das Natrium in kompakter Form aus dem Natriumamalgam, das dann als Anode dient, wieder herausholt (Gersthofener Zelle)<sup>12</sup>. Es ist möglich, daß auch in dieser sekundären Elektrolyse metallorganische Elektrolyte mit Vorteil zur Abscheidung von Natrium benutzt werden können.

Man kann das Natrium auch mit Wasser als  $\text{NaOH}$  aus dem Quecksilber herausholen. Die Bruttogleichung ist dann:

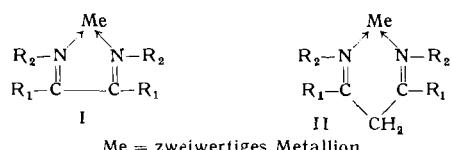


Die geschilderten Verfahrenskombinationen zur elektrolytischen Herstellung von Tetraäthylblei sind dem herkömmlichen Herstellungsverfahren überlegen<sup>10,11</sup>.

## Theoretische Chemie und physikalische Chemie

ERNST BAYER, Karlsruhe: *Minimale Strukturelemente stickstoff-haltiger organischer Chelatbildner*.

Eine charakteristische Eigenschaft von Chelaten kann deren tiefe Farbe sein. Nach einer vergleichenden Betrachtung der UV- und Lichtabsorptionsspektren von stickstoff-haltigen Chelaten wird deutlich, daß diejenigen Chelate bevorzugt tieffarbig sind, bei denen im Verlauf der Komplexbildung der 5-gliedrige Ring (I) mit zwei in Konjugation stehenden Doppelbindungen entsteht. Sehr deutlich ist dies beim weißen Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) ausgeprägt, welches tieffarbige Metallkomplexe ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) aus-



Me = zweiwertiges Metallion

bildet. Wenn die Konjugation zwischen den  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen unterbrochen wird, z. B. durch Einschieben einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe (Ring II), entstehen nur mehr schwachfarbige Komplexverbindungen. So sind die Chelate des Malondialdehyd-bis(2-hydroxyanils) nur gelb. Analoge Beispiele für diesen Effekt stellen die Komplexe der Chelatbildner N,N-Dimethyl-acetylacetondiimin (Ring I)/N,N-Dimethylacetetylacetondiimin (Ring II),  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl (Ring I)/ $\alpha,\alpha'$ -Dipyridylmethan (Ring II) und Diacetyl-dioxim (Ring I)/Acetylacetondioxim (Ring II) dar.

Eine ganze Reihe tieffarbiger Komplexe enthält die  $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ -Gruppierung als minimal zur Komplexbildung notwendiges, organisches Strukturelement.

Die Stabilität der Komplexverbindungen mit Ring I legt nahe, daß eine konjugationsartige Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen nicht nur zwischen den beiden Doppelbindungen, sondern innerhalb des ganzen Ringes evtl. unter Beteiligung der einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs und auch von Elektronen der Metallionen möglich wird. Vergleichbar den aromatischen und pseudoaromatischen Verbindungen sollte deshalb der Doppelbindungscharakter der  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung vermindert werden und sich z. B. durch eine verminderte Hydrierbarkeit experimentell nachweisen lassen. Dies ist nun auch tatsächlich der Fall. Während sich das Natriumsalz des Glyoxal-bis(2-hydroxyanils) mit  $\text{Pd}/\text{Aktivkohle}$  katalytisch hydrieren läßt, werden die stabilen Metallkomplexe z. B. Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-nickel, nicht mehr hydriert. Die

<sup>10</sup>) K. Ziegler, Brennstoff-Chemie 40, 209, 213 [1959].

<sup>11</sup>) K. Ziegler, Angew. Chem. 71, 628, 629 [1959].

<sup>12</sup>) Vgl. K. Winnacker u. E. Weingärtner: Chemische Technologie, München 1953, Bd. 5, S. 82, 83.

Komplexe des Malondialdehyd-bis(2-hydroxyanils) (Typ II) lassen sich hingegen glatt mit  $\text{Pd}/\text{Aktivkohle}$  hydrieren. Auch IR-spektroskopisch läßt sich der verminderte  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungscharakter in den zum Ringtyp I gehörenden Chelaten nachweisen. Sofern  $\text{R}_1$  in Ring I ein Wasserstoff-Atom darstellt, kann dieses substituiert werden. Ringtyp I könnte demnach als eine neue Klasse pseudoaromatischer Ringsysteme aufgefaßt werden.

G. BOCK und H. D. HARDT, Saarbrücken: *Über Dioxan-Addukte von Polyhydroxy-Chinonen* (vortr. von H. D. Hardt).

Tetrahydroxy-chinon-(1,4) (I), 2,5-Dihydroxy-chinon-(1,4) (II) und 2,5-Dimethoxy-3,6-dihydroxy-chinon-(1,4) (III) liefern beim Umkristallisieren mit Dioxan labile Lösungsmittel-Addukte.

Das Dioxan-Addukt von I ist intensiv rot, stark pleochroitisch und zweiachsig-positiv. Es zerfällt bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten oberflächlich und gibt nach 15–18 h irreversibel lösungsmittelfreies Chinon. Dabei werden im Mittel 2 Mol Dioxan pro Mol Chinon desorbiert. Das IR-Spektrum zeigt bei  $1667 \text{ cm}^{-1}$  eine wesentliche Verstärkung der Absorption, was wahrscheinlich auf eine weitgehende Lösung der intermolekularen Wasserstoff-Brücken Chinon (I)-Chinon (I) hinweist, die vor der Adduktbildung bestanden haben. Vortr. führten dies auf Einlagerung von Dioxan-Doppelschichten zurück, nachdem auch Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen eine Netzebenenaufweitung, vorzugsweise auf 4,47, 5,71 und  $8,95 \text{ \AA}$  ergeben haben. Vorgeschlagenes Modell: Tetrahydroxy-chinon beiderseits mit Dioxan belegt, wobei Wasserstoff-Brücken jeweils von zwei para-ständigen Hydroxyl-Gruppen von I auf die Sauerstoffe der Dioxan-Molekel wirken.

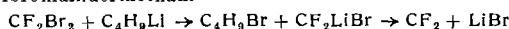
Das gelbe Dioxan-Addukt von II und das orangefarbene Dioxan-Addukt von III enthalten, entsprechend der Tatsache, daß nur noch zwei para-ständige Hydroxyl-Gruppen verfügbar sind, im Mittel nur 1 Mol Dioxan pro Mol Chinon. Die Frequenz  $1667 \text{ cm}^{-1}$  bleibt auch im Addukt von II unverändert, und die Röntgenfeinstruktur-Untersuchung zeigt, daß die intermolekularen Chinon-Abstände ( $d \approx 3,2 \text{ \AA}$ ), im Gegensatz zu den Addukten von I und III nicht ganz gelöscht sind. Vortr. schlagen Strukturmodelle vor, in welchen beim Dioxan-Addukt von II Chinon-Doppelschichten mit Dioxan-Schichten alternieren, während im Addukt von III durch Einlagerung von Dioxan-Einfachschichten die ursprünglichen Netzebenenabstände um den Betrag der Dioxan-Dicke aufgeweitet sind.

W. BROSER, Berlin-Dahlem: *Reaktionskinetische Untersuchungen an Triphenylmethan-Farbstoffen*.

Als Modell für den Übergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigte wurde die Umwandlung des Farbkations des Parafuchsins und einiger seiner m-substituierten Methyl-Homologen auf spektrophotometrischem Wege kinetisch untersucht. Dabei ergab sich, daß unterhalb  $\text{pH} \sim 11$  diese Reaktion in einer Einlagerung eines Wassermoleküls in die Oktettlücke des Farbkations mit nachfolgender Protonabspaltung besteht. Oberhalb  $\text{pH} \sim 11$  wird dagegen ein Hydroxyl-Ion eingelagert. Die Aktivierungsenthalpie und die Aktionskonstante ist im zweiten Fall größer als im ersten Fall. Der große Unterschied der Aktionskonstanten wird mit der unterschiedlichen Polarisationswirkung der Reaktionspartner  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{OH}^-$  auf das Farbkation gedeutet. Bei der photochemischen Spaltung der Carbinol-Basen durch UV-Licht, für die die Quantenausbeute zu 0,3 ermittelt wurde, spielen radikalische Zwischenstufen eine Rolle.

V. FRANZEN, Heidelberg: *Reaktionen mit Difluorcarben*.

Difluorcarben  $\text{CF}_2$  entsteht bei der Einwirkung von Butyllithium auf Dibromdifluormethan.



Dieses Carben zeigt ausgesprochen elektrophile Eigenschaften. Mit Olefinen reagiert es zu Verbindungen des Typs  $\text{R}-\text{C}(\text{CF}_2)=\text{C}(\text{H})-\text{R}$ .

Lithium-organische Verbindungen setzen sich mit  $\text{CF}_2$  zu Olefinen um nach der Gleichung



Mit Aminen reagiert es unter Bildung von Yliden, die in einer Folgereaktion den Hofmannschen Abbau eingehen können. Triphenylphosphin reagiert mit  $\text{CF}_2$  zu  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} = \text{CF}_2$ . Dieses Ylen lagert leicht 1 Mol LiBr an. Es reagiert mit Benzophenon in der Wärme zu 1,1-Diphenyl-2,2-difluoräthylen.  $\text{CF}_2$  reagiert auch mit Thioäthern unter intermediärer Ylid-Bildung.

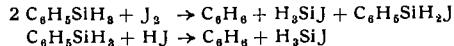
G. FRITZ, Münster: *Gaschromatographische Untersuchungen an Silicium- und Silicium-Phosphor-Verbindungen*.

Gemische verwandter Silicium-Verbindungen sind schwer zu trennen und schwierig nebeneinander zu bestimmen. Das Bedürfnis nach geeigneten Trennverfahren veranlaßte Vortr. zu gaschroma-

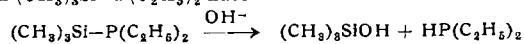
matographischen Untersuchungen<sup>13)</sup>. Mit üblichen Adsorptionsmitteln ist durch Gas-Adsorptionschromatographie keine Trennung der Methylchlorsilane zu erreichen. Erst die Verwendung von Säulen aus Diäethylphthalat:Siliconöl: Kieselgur 60:20:100 ermöglicht die Trennung der verschiedenen substituierten Silane (SiCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiR-Gruppen).

a) Die bei der Pyrolyse des CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> entstehenden Verbindungen mit zwei Si-Atomen wurden, kombiniert mit einer Destillation, gaschromatographisch ermittelt und durch Analyse und IR-Spektrum als (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiHCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>) identifiziert<sup>14)</sup>. Nach der Reduktion der SiCl-haltigen Verbindungen mit drei Si-Atomen (LiAlH<sub>4</sub>) wurde das Cyclocarbosilan Si<sub>3</sub>H<sub>6</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> von dem linearen H<sub>3</sub>Si—CH<sub>2</sub>—SiH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—SiH<sub>3</sub> getrennt.

b) Die gaschromatographische Analyse gestattet die Untersuchung der Umsetzung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>3</sub> mit J<sub>2</sub> und HJ<sup>15)</sup>. Diese erlaubt eine einfache Darstellung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>2</sub>J und H<sub>3</sub>SiJ nach



c) Das aus SiH<sub>4</sub> und PH<sub>3</sub> bei 450 °C entstehende SiH<sub>3</sub>—PH<sub>2</sub> läßt sich gaschromatographisch neben SiH<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> identifizieren und abtrennen. Die Phosphine (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH sind quantitativ zu erfassen, wodurch die Untersuchung der Hydrolyse des aus LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gebildeten (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si—P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> nach



möglich wird<sup>16)</sup>.

**KL. GÄRTNER**, Leipzig: *Flockungseigenschaften linearpolymerer Ionenaustauscher gegenüber Modellsolen und technischen Abwässern*.

Ausgehend von handelsüblichen Polystyrolen (Molgewicht 100 000 bzw. 1 000 000) wurden durch Sulfonierung über eine Dioxan-SO<sub>3</sub>-Anlagerungsverbindung und Chlormethylierung mit folgender Aminierung linearpolymere Ionenaustauscher hergestellt, deren Flockungskraft gegenüber Modellsolen und industriellen Abwässern mit einer optischen Methode geprüft wurde.

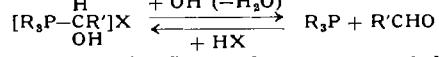
Die Meßergebnisse zeigten für den Einfluß der Ladungsdichte, daß äquivalente Mengen von Polyionen gleiche Flockungskraft besitzen. Bei höher quaternierten (sulfonierte) Polystyrolen muß man deshalb geringere Mengen als bei niedriger quaternierten (sulfonierte) Präparaten anwenden, um gleiche Flockung zu erreichen. Eine Abhängigkeit der Flockungskraft vom Molekulargewicht des Koagulatoren konnte nicht beobachtet werden.

Die Versuchsergebnisse mit den industriellen Abwässern (Braunkohlen- und Polymerisationsbetriebe) zeigten, daß die quaternär aminierten Polystyrole sehr gut zur Ausflockung derartiger Trüben geeignet sind; im Falle eines Latexbandmaschinen-Abwassers waren sie die einzige Möglichkeit, um die kolloidalen Verunreinigungen zu entfernen.

**R. H A U L** und **G. D Ü M B G E N**, Bonn: *Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasadsorption<sup>17)</sup>.*

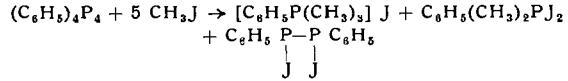
**HELLMUT HOFFMANN**, Mainz: *Zur Bildung und Spaltung von Phosphoniumsalzen*.

Die Spaltungsgeschwindigkeiten substituierter Triphenylbenzylphosphoniumhydroxyde gehorchen der Hammelschen Gleichung (Phosphinoxid-Spaltung).  $\alpha$ -Hydroxy-phosphoniumsalze zerfallen auf Alkalizusatz in Umkehr ihrer Bildung in Phosphin und Aldehyde.

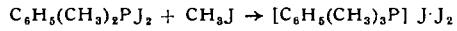


Durch Ersatz der OH-Gruppe der Hydroxymethyl-phosphoniumsalze durch Chlor entstehen Chlormethyl-phosphoniumsalze, welche „positives“ Chlor enthalten.

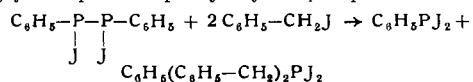
Phosphoniumsalze werden neben anderen Reaktionsprodukten auch bei der Umsetzung von „Phosphobenzol“ mit Alkylhalogeniden erhalten, z. B.:



Unter verschärften Reaktionsbedingungen können auch Phosphin-dihalogenide in Phosphoniumsalze überführt werden, z. B.:



Benzyljodid spaltet Diphenyl-dijod-diphosphin nach:



<sup>13)</sup> G. Fritz u. D. Ksinsik, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

<sup>14)</sup> G. Fritz, G. Teichmann u. D. Ksinsik, unveröffentl.

<sup>15)</sup> G. Fritz u. D. Kummer, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

<sup>16)</sup> G. Fritz, H. Poppenburg u. D. Ksinsik, unveröffentl.

<sup>17)</sup> Vgl. Chemie-Ing.-Techn. 32, 349 [1960].

**D. K L A M A N N**, Berlin-Charlottenburg: *Über die Konkurrenz von Oxydation und Nitrierung bei Reaktion von Dimethylnaphthalinen mit Salpetersäure*.

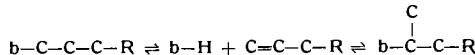
Die Einwirkung von Salpetersäure auf 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Dimethyl-naphthalin bei Normaldruck und Siedetemperatur liefert Nitromethyl-naphthoäuren und Dinitro-dimethyl-naphthaline. Mit sinkender HNO<sub>3</sub>-Konzentration nimmt der Anteil der Dinitro-kohlenwasserstoffe an der Gesamtausbeute ab, derjenige der Nitroäuren zu; nitro-freie Mono- oder Dicarbonsäuren wurden nicht erhalten. Bei allen identifizierten Verbindungen befanden sich die Nitro-Gruppen in den  $\alpha$ -Stellungen des Naphthalin-Kerns, bei den Dinitro-Produkten (unabhängig von der Stellung der Methyl-Gruppen) in peri-Stellung zueinander. Bei Reduktion lieferten letztere die Diamino-Verbindungen, die sich zu Thioharnstoff-Derivaten cyclisieren ließen.

Die Nitromethyl-naphthoäuren wurden zum 1-Nitro-2-methyl-naphthalin decarboxyliert. Vor der Weiteroxydation zu Nitrocarbonsäuren trat teilweise eine zweite Nitrierung ein. Die Oxydationsfähigkeit von Alkyl-Gruppen an aromatischen Kernen hängt offenbar nicht nur von der Struktur des aliphatischen Substituenten, sondern auch von der Elektronendichte am substituierten aromatischen Ring-Kohlenstoffatom ab: Je höher die Elektronendichte ist, um so leichter tritt die Oxydation ein. Zur Gewinnung von Naphthalin-dicarbonsäuren aus den Dimethylnaphthalinen müssen Verfahren herangezogen werden, die der Reaktionsfähigkeit des Naphthalin-Systems Rechnung tragen.

**R. K Ö S T E R** und **G. S C H O M B U R G**, Mülheim/Ruhr: *Umwälzungsreaktionen organischer Bor-Verbindungen*.

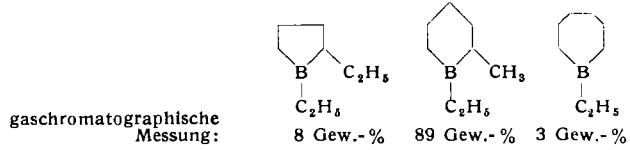
Gemischte Bortrialkyle BR<sub>2</sub>R' und BRR'<sub>2</sub> konnten neben den einheitlich substituierten Verbindungen BR<sub>3</sub> und BR'<sub>3</sub> quantitativ (Gaschromatographie) erfaßt und identifiziert werden, wobei massenspektrometrische Messungen wesentliche Hilfe leisteten<sup>18)</sup>. Diese analytischen Methoden sind wichtig für Untersuchungen zweier grundsätzlich verschiedener Umwälzungsreaktionen organischer Bor-Verbindungen.

1. Thermische Isomerisationen verlaufen unter Olefin-Abspaltung aus den Alkyl-Gruppen der Boralkyle und anschließender Addition der BH-Verbindung an die C=C-Doppelbindung:

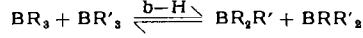


Der damit verbundene Platzwechsel des Bors am Alkyl-Rest findet oberhalb 100 °C statt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Abspaltung u.a. von der Art der Alkylgruppen abhängt. Das Boratom bevorzugt bei offenkettigen Verbindungen primäre C-Atome<sup>19)</sup>. Das Bor kann aber auch von endständigen zu mittelständigen C-Atomen wechseln, wobei sich Gleichgewichte einstellen. Bei 160 °C z. B. sind im Bortripropyl vorhanden (gaschromatographisch): 83 Gew.-% Bor-tri-n-propyl, 16 Gew.-% Bor-di-n-propylmonoisopropyl und 1 Gew.-% Bor-mono-n-propylidüosopropyl.

Bei cyclischen Bortrialkylen vom Typ R—BR' sind 6-Ringverbindungen gegenüber 5- und 7-Ringverbindungen stark bevorzugt, B-Äthyl-borocyclane isomerisieren (Ringverengerung, Ringerweiterung) zu folgender Gleichgewichtsmischung (160 °C):



2. Alkyl-Austauschreaktionen finden unter Einstellung von Gleichgewichtszuständen zwischen Boralkylen bereits bei Raumtemperatur und darunter statt, wenn Spuren bestimmter Borwasserstoff-Verbindungen vorhanden sind.



Deren katalytische Wirkung beruht auf intermediärer Bildung von Pentaalkylboranen<sup>20)</sup>. Die Bor-Kohlenstoffbindung wird in der Brücke so geschwächt, daß Alkylwanderung möglich wird. Die Austauschgeschwindigkeiten für Alkylgruppen sind sehr unterschiedlich, da die Brückenbildungstendenz von sterischen und induktiven Einflüssen abhängig ist. Isopropyl-Gruppen werden z. B. wesentlich langsamer als n-Propylgruppen ausgetauscht. Bei cycli-

<sup>18)</sup> G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Z. analyt. Chem. 170, 285 [1959]; vgl. auch Angew. Chem. 72, 141 [1960].

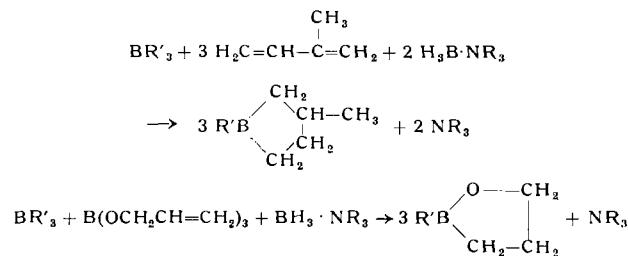
<sup>19)</sup> G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby u. A. J. Rutkowski, 130, ACS-Meeting Sept. 1956, Abstracts of Papers S. 53-0.

<sup>20)</sup> R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 95 [1960].

schen Verbindungen vom Typ  $R-BR'$  kann nur der Rest  $R'$  austauschen, da der Heterocyclus an der Elektronenmangel-Bindung zwischen zwei Boratomen nicht teilnimmt. Auch B-Alkylboroxolane  $R-O- BR'$  und B-Alkylboro-dioxolane  $R-O-O- BR'$  tauschen

so ihre Reste  $R'$  mit anderen organischen Bor-Verbindungen (z. B.  $BR_3$ ) aus. Dabei hängen die Geschwindigkeiten erheblich von den Ringsystemen ab, da die Brückenbildungstendenz durch induktive Effekte der O-Atome beeinflußt wird. Die Halbwertszeiten für den Austausch mit  $B(C_3H_7)_3$  liegen in der Größenordnung von Sekunden (Borolane), Stunden (Boroxolane) und Tagen (Borodioxolane).

Die Bor-Heterocyclen entstehen durch Verdrängungsreaktionen<sup>21)</sup>, Hydroborierungsreaktionen<sup>22)</sup> und Dehydrierungsreaktionen<sup>23)</sup>. Besonders glatt verläuft die Hydroborierung mit N-Trialkylborazanen<sup>24)</sup> in Gegenwart von Bortrialkylen. Z. B.



H. KROPF, Clausthal-Zellerfeld: Kinetik und Mechanismus der Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Phthalocyaninen<sup>25)</sup>.

Die Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Cu-phthalocyanin in Konzentrationen von 0,1–0,75 mMol/Mol Kohlenwasserstoff zwischen 75 und 120 °C verläuft zunächst autokatalytisch, sodann mit konstanter, maximaler Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Induktionsperiode wird nur bei < 90 °C und niederen Katalysatorkonzentrationen (0,1 mMol/Mol) beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit im autokatalytischen Bereich hängt linear vom Oxydationsgrad ab.

Aus der Abhängigkeit der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Konstanten im autokatalytischen Bereich von der Katalysatorkonzentration nach

$$RG_{\max} (\text{bzw. } k) = \frac{a + b [\text{Cu-phthalocyanin}]}{c + d [\text{Cu-phthalocyanin}]} \quad 28)$$

wurde auf entspr. Daten bei  $[\text{Cu-phthalocyanin}] = 0$  bzw.  $\infty$  extrapoliert.

Die für  $[\text{Cu-phthalocyanin}] = 0$  berechnete Bruttoaktivierungsenergie beträgt 16 kcal/Mol<sup>27)</sup>. Oberhalb 105 °C erfordert die katalysierte Autoxydation die gleiche Bruttoaktivierungsenergie wie die unkatalysierte; der Häufigkeitsfaktor nimmt mit steigender Katalysatorkonzentration zu. Unterhalb 100 °C nimmt die Bruttoaktivierungsenergie mit steigender Konzentration an Cu-phthalocyanin ab und erreicht bei  $[\text{Cu-phthalocyanin}] = \infty$  rd. 9,3 kcal/Mol. Der Häufigkeitsfaktor durchläuft ein Minimum, jedoch wird auch bei  $[\text{Cu-phthalocyanin}] = \infty$  nicht der Wert der unkatalysierten Autoxydation erhalten.

Oberhalb des Übergangsbereiches von 100–105 °C fallen die bis dahin nahezu quantitativen Ausbeuten an Cumyl-hydroperoxyd sehr rasch ab.

Es wird geschlossen, daß unterhalb 100 °C die Katalyse durch eine chemisorptive Aktivierung von  $O_2$  erfolgt. Die Reaktionsketten werden durch Dehydrierung von Cumol und Cumyl-hydroperoxyd durch einen Cu-phthalocyanin- $O_2$ -Komplex gestartet. Oberhalb 105 °C zerfällt Cumyl-hydroperoxyd in bimolekularer Reaktion am Cu-phthalocyanin zu Cumyloxy- und Cumylperoxy-Radikale. Als Initialreaktion beim Oxydationsgrad 0 reagiert der Cu-phthalocyanin- $O_2$ -Komplex mit Cumol.

Für die Autoxydation von Cumol in Gegenwart der Phthalocyanine von Co und Ni wird ein gleicher Mechanismus angenommen. Die Übergangsbereiche liegen hier bei 80–85 °C bzw. 85 bis 90 °C. Die Bruttoaktivierungsenergien bei  $[\text{Me-phthalocyanin}] = \infty$  betragen im niederen Temperaturbereich 6,3 bzw. 5,0 kcal/Mol.

<sup>21)</sup> R. Köster, Angew. Chem. 68, 383 [1956]; 71, 520 [1959].

<sup>22)</sup> R. Köster, ebenda 69, 684 [1957].

<sup>23)</sup> R. Köster u. G. Rotermund, ebenda 72, 138 [1960].

<sup>24)</sup> R. Köster, Angew. Chem. 71, 520 [1959].

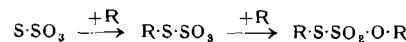
<sup>25)</sup> H. Kropf, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>26)</sup> Ph. George, E. K. Rideal u. A. Robertson, Nature [London] 149, 601 [1942].

<sup>27)</sup> Vgl. auch J. P. Fortuin, Dissertation T. H. Delft 1952.

D. KUNATH, Dresden: Molekülspektroskopische Untersuchungen der Alkylierung des Thiosulfat-Ions.

Die Alkylierung des Thiosulfat-Ions



wurde an Hand der Schwingungsspektren des Thiosulfat-Ions und der Verbindungen  $CH_3SSO_3Na$ ,  $-K$ ,  $C_2H_5SSO_3Na$ ,  $-K$ ,  $CH_3SSO_2OCH_3$ ,  $CH_3SSO_2OC_2H_5$ ,  $C_2H_5SSO_2OCH_3$  und  $C_2H_5SSO_2OC_2H_5$  im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse der SS- und SO-Bindungen betrachtet.

Die SS-Valenzschwingung zeigt eine Veränderung ihrer Frequenz von  $451 \text{ cm}^{-1}$  ( $S_2O_3^{2-}$ ) auf  $412 \text{ cm}^{-1}$  ( $RS_2O_3^-$ ) und  $481 \text{ cm}^{-1}$  ( $RS_2O_3R$ ); das entspricht einem Übergang der Valenzkraftkonstanten von  $3,79 \text{ mdyn}/\text{\AA}(S_2O_3^{2-})$  auf  $2,53 \text{ mdyn}/\text{\AA}(RS_2O_3^- \text{ und } RS_2O_3R)$ , bzw. der Bindigkeit von 1,5 auf 1. Für die SO-Valenzschwingungen ( $\nu_s$  und  $\nu_{as}$ ) wird ein Anstieg der Frequenzen von  $1002/1125 \text{ cm}^{-1}$  ( $S_2O_3^{2-}$ ) auf  $1032/1209 \text{ cm}^{-1}$  ( $RS_2O_3^-$ ) und  $1132/1323 \text{ cm}^{-1}$  ( $RS_2O_3R$ ) beobachtet, d. h. eine Vergrößerung der Valenzkraftkonstanten von 6,69 über 7,71 auf 10,06 mdyn/ $\text{\AA}$  und der Multiplizität der SO-Bindung von 1,5 auf 1,67 bzw. 2.

Für die Struktur der Alkylthiosulfate wird auf Grund der Zahl der Schwingungsfrequenzen des Molekülspektrums und ihrer Intensitätsverteilung eine Symmetrie der Punktgruppe  $C_{3v}$  angenommen, wobei der CSS-Winkel der Alkyl-Gruppe freie Drehbarkeit um die SS-Achse besitzt. Bestimmte Frequenzaufspaltungen im Schwingungsspektrum der Thioschwefelsäure-dialkylester deuten auf Symmetrieloosigkeit für das gesamte Molekül hin.

Die allgemeine Erniedrigung der SS-Valenzschwingungsfrequenz im Thiosulfat- und Alkylthiosulfat-Spektrum wird auf die hohe Symmetrie der Schwingung und damit verbundener Kopplungsmöglichkeit mit anderen Schwingungen des Moleküls zurückgeführt.

GERHARD LEHMANN, Berlin-Adlershof: Das thermische Verhalten von Methyl-E 605.

Beim Erhitzen von Methyl-E 605,  $(CH_3O)_3P(S)OC_6H_4NO_2$ , auf etwa 120 °C tritt durch innere Alkylierung primär eine Isomerisierung zum Iso-Methyl-E 605,  $(CH_3O)(CH_3S)P(O)OC_6H_4NO_2$  ein. Wenn dieser Ester eine bestimmte Konzentration erreicht hat, erleidet er Kondensationsreaktionen, bei denen Dimethylsulfid abgespalten wird. Dabei werden instabile, als Phosphor-thetin oder Phosphatosulfonium-thiophosphat formulierte Zwischenverbindungen angenommen. Das Dimethylsulfid kann sowohl vom Methyl-E 605 als auch vom Iso-Methyl-E 605 zu Sulfoniumsalzen methyliert werden, die den weiteren Thionoschwefel-Umsatz beträchtlich beschleunigen. Für diese Beschleunigung werden bei dem aus Methyl-E 605 und Dimethylsulfid entstehenden Trimethylsulfonium-O-methyl-O-(4-nitrophenyl)-thiophosphat zwei Mechanismen diskutiert. Z. B. vermag das Trimethylsulfonium-Kation sehr leicht das eigene Thionophosphat-Anion zu methylieren. Dabei entsteht der Thiolester, der anschließend selbst zum isomeren Trimethylsulfoniumsalz alkylierend gespalten wird.

Das sich anreichernde Trimethylsulfonium-S-methyl-O-(4-nitrophenyl)-thiophosphat vermag schließlich mit dem Thiolester noch leichter zu kondensieren als dieser mit sich selbst. Hierdurch wird das Angebot an Dimethylsulfid weiter gesteigert und die Katalyse der Isomerisierung verstärkt, so daß schließlich gleichzeitig mit dem Thiolester auch der Thiolester praktisch nicht mehr im Reaktionsgemisch enthalten ist, das überwiegend aus Sulfoniumsalzen (meist) kondensierter Phosphate besteht. Etwa  $1/5$  des Reaktionsproduktes ist ätherlöslich; dieser Anteil besteht fast ausschließlich aus S-Methyl-O-O-di-(4-nitrophenyl)-thiophosphat.

K. H. LIESE, Darmstadt: Isotopen- und Ionenaustausch an Erdalkalikarbonaten und -carbonaten.

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf den Austausch isotoper und nicht-isotoper Ionen wurde diskutiert. Im allgemeinen werden zwei Vorgänge beobachtet: Isotopen- bzw. Ionenaustausch und Rekristallisation; im Falle des Ionenaustausches wird die Rekristallisation nur dann beobachtet, wenn Mischkristalle gebildet werden. Geschwindigkeitsbestimmend für den Isotopen- und Ionenaustausch ist die Oberflächenreaktion, nicht die Diffusion in der Lösung. An der Oberfläche von  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -Bodenkörpern findet keine Anreicherung von  $Sr^{2+}$ -Ionen und keine Fällung von  $SrSO_4$  statt, auch wenn das Löslichkeitsprodukt von  $SrSO_4$  erheblich überschritten wird. An der Oberfläche von  $BaSO_4$ -Bodenkörpern findet ein Austausch gegen  $Sr^{2+}$ -Ionen statt. Die Löslichkeit von  $SrSO_4$  wird durch die Anwesenheit von festem  $BaSO_4$  erheblich herabgesetzt;  $SrSO_4$  fällt momentan aus, auch wenn das Löslichkeitsprodukt des  $SrSO_4$  nicht überschritten wird.

W. LÜTTKE, R. KÜBLER und S. WECKERLIN, Freiburg/Br. IR-Untersuchungen an  $^{15}\text{N}$ -isotopen Stickstoff-Verbindungen (vorgetr. von W. Lüttke).

Die bei H-, D-, T-Substitution sowie bei  $^{14}\text{N}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und bei  $^{35}\text{Cl}$ -,  $^{37}\text{Cl}$ -Markierung in Molekülen zu erwartenden und zu beobachtenden Effekte wurden erläutert, sodann über die Anwendung des  $^{15}\text{N}$ -Isotops auf Probleme der Spektroskopie und der Strukturbestimmung organischer Stickstoff-Verbindungen (z. B. Lokalisierung von charakteristischen Gruppenfrequenzen, Nachweis der Kopplung zwischen den Schwingungen einer Gruppe und des Moleküllrestes) berichtet.

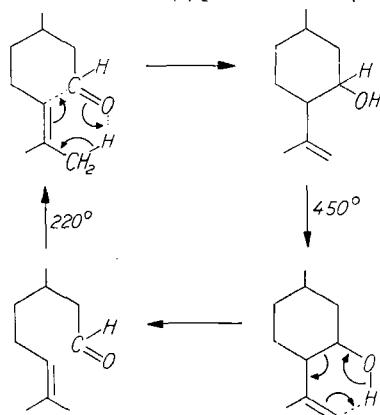
In den Spektren der Diazoniumsalze verschiebt sich die  $\text{N} \equiv \text{N}$ -Frequenz nahezu um den theoretischen Wert des isolierten  $\text{N}_2$ -Moleküls; gleichzeitig werden für die Phenyl-Schwingungen nur minimale Verschiebungen beobachtet. Diazonium-Gruppe und Phenyl-Rest stehen somit schwingungsmechanisch nur in schwächerer Wechselwirkung. Die schon früher vergeblich versuchte Lokalisierung der  $\text{N}=\text{N}$ -Frequenz von aromatischen Azoverbindungen konnte nur durch Aufheben des im trans-Azobenzol vorhandenen Symmetriezentrums erreicht werden, indem markiertes cis-Azobenzol ( $\nu(\text{N}=\text{N})$ :  $1511 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie einige einseitig substituierte trans-Azobenzole ( $1410 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) und Diazoaminobenzol ( $1416 \text{ cm}^{-1}$ ) untersucht wurden. Der Vergleich der IR-Spektren von cis-Azobenzol und Bis-Nitrosobenzol erbringt einen erneuten Beweis für die cis-Struktur des letzteren. Die Analyse der IR-Spektren von markierten monomeren Nitrosobenzol und p-Nitroso-dimethylanilin zeigt, daß die erstgenannte Substanz aromatischen, benzoiden Charakter besitzt, während im zweiten Falle infolge starker Mesomerie eher eine chinoide Bindungsverteilung vorliegt. Wie am p-Benzochinondiazid erwiesen wurde, lassen sich einfache benzoide (I) von chinoiden (II) Verbindungen je nach dem Spektralbereich, in dem die isotopenverschobenen Banden anzutreffen sind, unterscheiden (I: etwa  $1400$ – $1550 \text{ cm}^{-1}$ , II: etwa  $1200$ – $1400 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Spektrum des  $^{15}\text{N}$ -markierten Indigo lassen sich die Schwingungen des Fünfringes erkennen; die Carbonyl-Frequenz  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bleibt in ihrer Lage unverändert und entspricht damit der Forderung der Theorie, wonach  $\nu(\text{C}=\text{O})$  nur von der Elektronegativität, nicht aber von der Masse des Fünfring-Heteroatoms abhängen soll<sup>28</sup>.

F. LUX, München: Aktivierungsanalytische Bestimmung von Silber in Lumineszenzstoffen.

Die bei der aktivierungsanalytischen Ag-Bestimmung in CdS- und CdS/ZnS-Lumineszenzstoffen störenden Kernreaktionen, vor allem die Bildung von  $^{110}\text{Ag}$  durch ( $n,p$ )-Prozeß aus  $^{110}\text{Cd}$ , ließen sich durch elektrolytische Abtrennung des Ag vor der Neutronenbestrahlung ausschließen. Mit Hilfe der radioaktiven Indikatormethode wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen sich noch  $10^{-7} \text{ g}$  Ag neben  $1 \text{ g}$  Cd in 1 h quantitativ abscheiden lassen: Elektrolyse aus 4–5 n schwefelsaurer Lösung (10 ml), die etwas Alkohol enthält, bei  $90^\circ\text{C}$  und 1 V Zellenspannung; Pt-Elektroden. Die Kathoden ( $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ) dienen gleichzeitig als Rührer (7500 U/min). Analysengang: Lösen in  $\text{HNO}_3$ , Abrauchen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Elektrolyse, Bestrahlung der Kathoden im Reaktor (FRM), Ablösen und radiochemische Reinigung (durch  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$ -Austausch) der gebildeten Silberaktivität, Messung. Bei Testanalysen waren über einen Bereich von 2 Zehnerpotenzen (0,1–10  $\mu\text{g}$  Ag) die gefundenen  $^{110}\text{Ag}$ -Aktivitäten den eingesetzten Ag-Mengen innerhalb  $\pm 10\%$  proportional. Mit dem Verfahren sollten noch weniger als  $10^{-7} \text{ g}$  Ag zu bestimmen sein.

G. OHLOFF, Mülheim/Ruhr: Über thermische Umlagerungen.

Carbonyl-Verbindungen vom Typ des 3,7-Dimethyl-6-octenals-(1) ( $\beta$ -Citronellal) gehen oberhalb  $200^\circ\text{C}$  in  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Alkohole über, in diesem Fall in  $\Delta^8$ -( $\beta$ )-p-Menthens-3-ol (Isopulegol). An

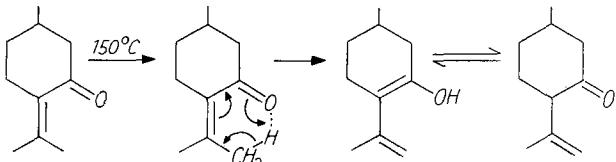


<sup>28</sup> Vgl. Angew. Chem. 70, 576 [1959].

die Stelle der Carbonyl-Gruppe kann eine aktivierte olefinische Doppelbindung treten. Diese thermische Cyclisierung vollzieht sich intramolekular unter cyclischer Elektronenverschiebung und ist ein neuer Typ indirekt substituierender Additionsreaktionen. Es handelt sich um stereospezifische Reaktionen.

$\beta,\gamma$ -ungesättigte Alkohole wiederum werden oberhalb  $300^\circ\text{C}$  in ihre entspr. Carbonyl-Verbindung gespalten, wobei ebenfalls ein cyclischer Zwischenzustand durchlaufen wird. Die Pyrolyse des  $\beta$ -Phenyläthans bei  $650^\circ\text{C}$  in Toluol und Formaldehyd oder die Spaltung des  $\beta$ -Tetralols bei  $500^\circ\text{C}$  in o-Methyl-hydrozimtaldehyd (10 % Ausb.) kann nur dann im cyclischen Reaktionsschritt erfolgen, wenn das System eine Stufe der Desaromatisierung durchläuft hat.

Als dritte Reaktion wurde die thermische Verschiebung der Doppelbindung konjugierter Carbonyl-Verbindungen in  $\beta,\gamma$ -Stellung untersucht. Sie ist nur dann möglich, wenn sich im ersten Reaktionsschritt ein hochgeordneter Übergangszustand formulieren läßt. Das als Zwischenstufe auftretende Enol stabilisiert sich unter



Ausbildung seines beständigen Tautomeren. Die thermische Doppelbindungs-Isomerisierung wurde u.a. am Beispiel Pulegon  $\rightarrow$  Isopulegon (s. Formel) und Citral  $\rightarrow$  Isocitral<sup>29</sup>) näher untersucht. Sie verläuft im Falle des Cyclohexyliden-cyclohexanons zum  $\Delta^1$ -Cyclohexen-cyclohexanon bereits bei Zimmertemperatur.

O. E. POLANSKY, Wien: Theoretische Untersuchungen an großen Monocyclen mit durchlaufender Konjugation.

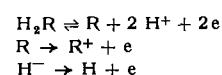
Nach geometrischen Überlegungen können durchlaufend konjugierte Monocyclen der Bruttoformel  $C_nH_n$  abgesehen vom Benzol nur dann ungespannt-eben gebaut sein, wenn  $a = 18 + 4n$  (Reihe A) bzw.  $a = 24 + 4n$  (Reihe B) ist. Einfache LCAO-MO-Rechnungen liefern für die  $\pi$ -Elektronen dieser Ringe Energiediagramme, in denen das tiefste und das höchste  $\pi$ -Elektronenniveau einfach, alle dazwischen liegenden zweifach entartet sind. Daraus folgt bei Berücksichtigung des Pauli- und des Hundschen Multipizitätsprinzips für die Ringe der Reihe A ein diamagnetischer, für die der Reihe B ein paramagnetischer Grundzustand<sup>30</sup>.

Die allgemeine gruppentheoretische Untersuchung dieser den Symmetriegruppen  $C_{1h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $D_{3h}$  oder  $D_{6h}$  angehörenden, eben gebauten, durchlaufend konjugierten Monocyclen liefert insofern ein etwas verschiedenes Resultat, als die  $\pi$ -Elektronen-Energiediagramme dieser Verbindungen nur dann essentiell zweifach entartete Energieniveaus besitzen, wenn der entsprechende Ring der Symmetriegruppe  $D_{3h}$  oder  $D_{6h}$  angehört; und zwar sind in diesen Fällen ein Drittel der  $\pi$ -Elektronenniveaus einfach, der Rest ist zweifach entartet. Es hängt dann nicht mehr von  $a$ , sondern von der relativen Lage der  $\pi$ -Elektronen-Energieniveaus ab, ob ein dia- oder paramagnetischer Grundzustand zu erwarten ist.

Diese Unterschiede entstehen dadurch, daß die einfache LCAO-MO-Methode den Hamilton-Operator  $H$  und damit auch das Potential über das ganze Molekül mittelt, die C-Atome des Ringes also auf dem Umfang eines Kreises liegend betrachtet, während bei der Anwendung der Gruppentheorie die C-Atome der Ringe in realistischerer Weise in den Eckpunkten eines ebenen Bienenwabenmusters festgelegt sind, in denen — in Abhängigkeit von der Ringgestalt — verschiedenes Potential herrscht.

B. SANSONI, Marburg/Lahn: Redoxaustauscher und ihre Anwendungen.

Etwa 45 Redoxaustauscher wurden dargestellt und untersucht, darunter mit Indigosulfinsäure, Anthrachinonsulfinsäure und irreversiblen anorganischen Systemen wie Sulfit, Dithionit, Amino-iminomethansulfinsäure (mit K. Dorfner) und Borhydrid beladene Ionenaustauscher. Außerdem wurden brauchbare Redoxite durch chemischen Einbau von Methylbenzal, Triphenylmethan-Farbstoffen, Naphthochinon (mit K. Dorfner), Hydrochinon und Ferrocen (mit O. Sigmund) in Polystyrol erhalten und durch Redoxkapazität, Redoxpotential, Reaktionsgeschwindigkeit, Quellvolumen, Ionenaustauschkapazität und IR-Spektren charakterisiert. Es sind damit Redoxaustauscher der Typen



<sup>29</sup> Tetrahedron Letters 1960, Nr. 11, 10.

<sup>30</sup> O. Polansky, Mh. Chem. 90, 929 [1959].

bekannt. Einige von ihnen machen durch den sehr starken Farbwechsel, niedriges Redoxpotential und hohe Reaktionsgeschwindigkeit analytische und präparative Anwendungen möglich, die bei den früheren Chinon-Redoxiten nicht bekannt waren. Weiter wurde als rein anorganischer Redoxit das natürlich vorkommende Mineral Nouronit<sup>31)</sup> mit reversibel reduzier- und oxydierbarem Eisen (II/III) verwendet.

HERMANN SCHMID und CHR. ESSLER, Wien: *Kinetik der Reaktionen des Nitrosoacidium-Ions und des Distickstofftrioxyds mit diazotierbaren Aminen.*

Die Gesamtgeschwindigkeitsgleichung der Diazotierung der Chloraniline und Toluidine in perchlorsaurer Lösung wurde für verschiedene Temperaturen aufgestellt, ebenso die des Anilins in Ergänzung zu den Ergebnissen bei 0 °C<sup>32)</sup>. Die Geschwindigkeitssterne, die dem Nitrosoacidium-Ion und dem Distickstofftrioxyd zukommen,

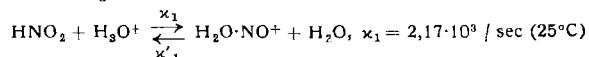
$$T_1 = k_1 [RNH_3^+][HNO_2] = k_1' [RNH_2][H^+][HNO_2] = k_1'' [RNH_2][H_2O \cdot NO^+]$$

$$T_2 = k_2 \frac{[RNH_3^+][HNO_2]^2}{[H_3O^+]} = k_2' [RNH_2][HNO_2]^2 = k_2'' [RNH_2][N_2O_3]$$

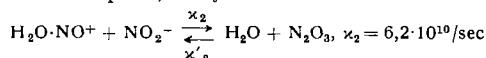
wurden aus der Gesamtgeschwindigkeitsgleichung herausgelöst.

Der Zusammenhang von  $k_1'$  und  $k_2'$ , beziehungsweise  $k_1''$  und  $k_2''$  mit der Basenstärke der aromatischen Amine entspricht der Brönstedschen Beziehung der allgemeinen Basenkatalyse ebenso wie sie von H. Schmid, E. Hallaba und Ch. Essler<sup>33)</sup> für die Reaktionen des Nitrosylchlorids mit den aromatischen Aminen gefunden wurde. Die numerischen Werte von  $k_1'$  und  $k_2'$  wurden ermittelt. Für das gleiche aromatische Amin steigt die absolute Geschwindigkeitskoeffizient  $k''$  in der Reihenfolge der Nitrosierungsmittel  $N_2O_3$ ,  $NOCl$ ,  $H_2O \cdot NO^+$  stark an.  $k_1''$  von  $H_2O \cdot NO^+$  ist für 25 °C durchweg von der Größenordnung  $10^{10}$  je Sekunde. Die Beziehungen der Geschwindigkeitskoeffizienten zueinander entsprechen der Elektronentheorie.

In Ergänzung zu dem von H. Schmid und A. Woppmann<sup>34)</sup> bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten  $\alpha_1$  der Startreaktion der Diazotierung



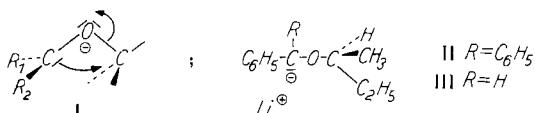
wurden für 25 °C  $\alpha_1' = 7,2 \cdot 10^8$  je Sekunde und für die Ionenreaktion



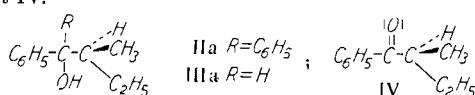
und  $\alpha_2' = 1,05 \cdot 10^8$  je Sekunde ermittelt.

U. SCHÖLLKOPF, Heidelberg: *Stereochemie der Umlagerung metallierter Äther (Wittig-Umlagerung) — Ein Beitrag zum Problem der  $S_Ni$ -Substitution (mit W. Fabian).*

Bei der Wittig-Umlagerung mit einem aliphatischen C-Atom als wanderndem Rest könnte es sich um eine intramolekulare nucleophile Substitution mit gleichzeitigem Ligandenaustrausch „von der Vorderseite her“ handeln ( $S_Ni$ ; Übergangszustand gemäß I). Um das zu prüfen, wurde die Isomerisation des optisch aktiven Lithium-benzhydryl-sek. butyl-äthers (II) und des Lithium-benzyl-sek. butyl-äthers (III) untersucht.



II und III (mit bekannter Konfiguration) erhält man durch Umsetzung des Na-Salzes von (+)-sek. Butanol mit Benzhydryl- bzw. Benzyl-halogeniden und anschließender Metallierung mit Butyllithium. Das bei der Isomerisation von II für den optischen Vergleich benötigte Carbinol IIa gewinnt man ausgehend von der optisch aktiven Methyl-äthyl-essigsäure. Bei der Umlagerung von III wurde nicht das eigentliche Isomerisationsprodukt IIIa für den optischen Vergleich benutzt, sondern dessen Oxydationsprodukt IV.



<sup>31)</sup> A. Weiss, G. Koch u. U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 31, 301 [1954].

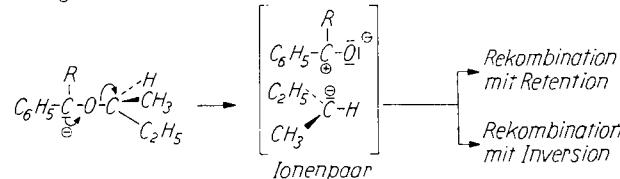
<sup>32)</sup> H. Schmid u. Ch. Essler, Mh. Chem. 90, 222 [1959].

<sup>33)</sup> H. Schmid, E. Hallaba u. Ch. Essler, Mh. Chem. 87, 560 [1956]; 88, 1110 [1957].

<sup>34)</sup> H. Schmid u. A. Woppmann, Mh. Chem. 90, 903 [1959].

II und III isomerisieren sich in Tetrahydrofuran, Glykoldimethyl-äther, Äther, Benzol und Pentan glatt zu den Li-Salzen von IIa bzw. IIIa. Dabei geht die optische Aktivität weitgehend verloren. Aus II bildet sich teilracemisches IIa, dessen Aktivität nur zu rund 5 % erhalten geblieben ist, und zwar im Sinne einer Beibehaltung der Konfiguration. Daneben entsteht noch inaktives p-sec. Butyl-benzophenon in einer bislang unbekannten 1,6-Umlagerung. III ergibt bei seiner Umlagerung ein Carbinol IIIa, dessen Aktivität in Abhängigkeit vom Solvens und von der Temperatur von 13 % bis 33 % erhalten geblieben ist, und zwar gleichfalls im Sinne einer Retention der Konfiguration. Die Racemisierung nimmt zu mit steigender Polarität des Lösungsmittels und mit steigender Temperatur.

Da Ausgangs- und Endprodukte unter den Reaktionsbedingungen konfigurativ stabil sind, muß die Racemisierung während der Umlagerung eintreten. Das spricht gegen den  $S_Ni$ -Charakter der Wittig-Umlagerung. Ein zweistufiger Chemismus wird vorgeschlagen:



HELMUT SIMON und D. PALM, München: *Experimentelle Untersuchungen zur Deutung sek. Isotopeneffekte an tritium-markierten Verbindungen.*

In letzter Zeit wurden häufiger sek. Isotopeneffekte bestimmt mit dem Ziel, nähere Aussagen über Übergangszustände von Reaktionen machen zu können oder aber um festzustellen, welche Änderungen Wasserstoff-Isotope in den Bindungsverhältnissen ihrer unmittelbaren Umgebung bedingen. Als Beitrag zur Klärung solcher Fragestellungen wurden die Isotopeneffekte bei der Phenylhydrazon-Bildung von  $\beta$ -Naphthaldehyd-(carbonyl-T) (I),  $\beta$ -Naphthaldehyd-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ) (II) und 3-Phenyl-propionaldehyd-(carbonyl-T) (III) zwischen pH 1,1 und 7,6 untersucht. Die Effekte waren praktisch kaum vom pH-Wert abhängig, obwohl angenommen werden muß, daß in Abhängigkeit vom pH-Wert unterschiedliche reaktionsgeschwindigkeits-bestimmende Schritte bei den Reaktionen auftreten. Die bestimmten Werte sind für I  $k_H/k_T = 0,75-0,8$ , für II  $k_{12}/k_{14} = 1,05-1,06$  und für III  $k_H/k_T = 1,10$ .

Überraschend ist, daß sich die Isotopeneffekte von I und III in ihrer Richtung unterscheiden. Die im IR-Spektrum auftretenden Frequenzänderungen der Carbonyl-Gruppe der entsprechend D-markierten Aldehyde zeigen mit  $20 \text{ cm}^{-1}$  Rotverschiebung gleiche Richtung und Größe. Der D-markierte Naphthaldehyd zeigt gegenüber dem nichtmarkierten Naphthaldehyd einen verstärkten  $\text{C}=\text{O}$ -Dipol, was in diesem Falle den inversen Isotopeneffekt von I erklären kann, während für den normalen Isotopeneffekt von III die Verminderung der  $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz unter dem Einfluß des Wasserstoff-Isotops verantwortlich sein kann. Diese Beispiele zeigen, daß Richtung und Größe sek. Isotopeneffekte weniger vom Reaktionstyp als von den umgebenden Gruppen abhängt.

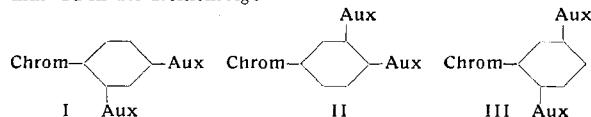
H. SUHR und P. SKELL, Zürich: *Gleichgewichtsmessungen an wässrigen Formaldehyd-Lösungen.*

Als Modellsubstanzen für die Untersuchung des Polymerisationsgleichgewichtes wurden die niederen Glieder der Polymethylenglykol-diacetate hergestellt. Die Messung der kernmagnetischen Resonanz dieser Verbindungen (Varian, 40 MHz, mittlere Auflösung) ergab neben der Acetat-Bande drei Bänder (−144, −129 und −113 Hz von der  $\text{CH}_3$ -Bande des Acetats), die den monomeren Verbindung, den End- und Mittelgruppen der Oxymethylen-Kette entsprechen. Bei den Untersuchungen des Formaldehyds in schwerem Wasser wurden je nach Konzentration 1 bis 3 Bänder gefunden, die den Monomeren, den Mittel- und Endgruppen entsprechen. Aus den relativen Bandenhöhen oder -flächen kann man leicht den Gehalt an monomarem Formaldehyd bestimmen. Der prozentuale Gehalt an Monomeren ist z. B. bei einer Gesamtkonzentration von 2,24 % = 89,3; bei 10,44 % = 66,6; bei 20,22 % = 44,8. Außerdem können den Spektren die Konzentrationen an End- und Mittelgruppen entnommen werden. Daraus lassen sich näherungsweise die Gleichgewichtskonstanten für die niedrigen Kettenglieder bestimmen.  $K_D = D \cdot H_2O/M^2 = 4,6 \pm 0,1$ ;  $K_T = 6,4 \pm 0,1$ .

R. WIZINGER-AUST, Basel: *Der Verteilungssatz der Auxochrome.*

Der Verteilungssatz der Auxochrome (Hugo Kauffmann 1906) besagt: Befinden sich am Benzolring ein Chromophor und zwei Auxochrome, so ist dasjenige Isomere am tiefsten farbig, bei wel-

chem die beiden Auxochrome zueinander in p-Stellung stehen. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen nimmt zu in der Reihenfolge



Dieser Verteilungssatz besitzt weitreichende Bedeutung, auch bei vielen technisch wichtigen Farbstoffen. Bemerkenswerterweise ist die Farbtiefe am geringsten bei Typ I, obgleich beide Auxochrome in Konjugation mit dem Chromophor stehen. Bei Typ II und III steht nur je ein Auxochrom in Konjugation mit dem Chromophor, das zweite befindet sich in m-Stellung. Trotzdem ist die bathochromie Wirkung dieses Auxochroms sehr erheblich, ganz besonders stark bei Typ III. Aber auch bei II können geradezu staunen-erregende Effekte erzielt werden, wenn die beiden Auxochrome durch einen Benzolring verknüpft werden wie in IV.

Dieser Verbindungstypus wurde eingehend besprochen und gezeigt, daß bei schwach acidifizierenden Chromophoren die bathochromie Wirkung des m-ständigen Auxochroms sehr klein werden kann, um bei stark acidifizierenden Chromophoren auffallend hohe Beiträge zu erreichen. In komplizierten Fällen (z.B. bei unsymmetrischen Methin-Farbstoffen) kann durch Einflüsse anderer Art (z.B. negative Abweichung von der Mittelwertsregel) das Bild verschleiert werden. Beim gegenwärtigen Stand der Mesomerielehre ist die Deutung des Verteilungssatzes nicht ohne weiteres möglich. Eine Zusatzhypothese wurde mit der gebotenen Vorsicht entworfen. Wie sich jetzt schon abzeichnet, steht dem Verteilungssatz der Auxochrome ein ganz analoger Verteilungssatz der Chromophore gegenüber. (Mitarbeiter H. Arndt, S. Chatterjee, H. Rembold.)

V. ZANKER, München: Über die Photochemie des Acridins und 2,3-Benzacridins.

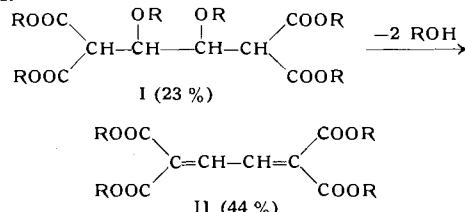
Während beim Anthracen in  $O_2$ -freier Lösung als Photoprodukt ein in 9.9'-10.10'-Stellung verknüpftes Dimeres festgestellt ist und in  $O_2$ -haltiger Lösung die Endoperoxyd-Bildung mit der Dimerenbildung konkurriert, zeigen eigene Untersuchungen am N-heterocyclischen Homologen gleicher Ringzahl, daß beim Acridin, unabhängig von der  $O_2$ -Anwesenheit, ein Photoreduktionsprodukt unter Aufnahme von H-Atomen aus dem Lösungsmittel gebildet wird. Durch Nachweis der NH-Valenzfrequenz beim Photoprodukt und Ermittlung von Dehydrierungsprodukten des Lösungsmittels (gas- und verteilungschromatographisch) konnte dies gesichert werden. Untersuchungen zur Konstitution des festen Photoproduktes deuten vorläufig darauf hin, daß ein zwischenmolekularer Donator-Acceptor-Komplex zwischen einer Acridan- und Acridin-Molekel vorliegt, bei dem die Tendenz zur Übertragung eines H-Atoms vom Acridan zum Acridin besteht.

Das N-heterocyclische Homologe mit vier linear anellierten Ringen, das 2,3-Benzacridin, schließt sich jedoch in seinem photochemischen Verhalten dem Tetraacen an. Die Photoreaktion verläuft in  $O_2$ -haltiger Lösung über das instabile Endoperoxyd-(1,4), das sich zum stabilen 2,3-Benzacridindion-(1,4) als Photoendprodukt umwandelt. Unter  $O_2$ -Ausschluß läuft ebenfalls eine Photoreaktion ab, doch ist noch nicht gesichert, ob ein Photodimeres, ähnlich wie beim Anthracen, gebildet wird.

## Organische Chemie

H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Berlin-Charlottenburg: Neue Ergebnisse mit Di- $\alpha$ -halogenäthern (vorgetr. von L. Domaschke).

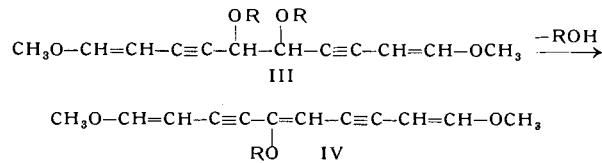
Natriummalonester gibt mit 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxyäthan I neben II.



Mit Natrium-äthylmalonester bildet sich ausschließlich 4,5-Diäthoxy-n-octan-3,3,6,6-tetraearbonsäure-tetraäthylester, da hier eine nachfolgende Alkohol-Abspaltung unmöglich ist. Entspre-

chend entsteht mit Natriumacetessigester 2,3-Diäthoxy-n-butanol-1,4-diacetyl-1,4-dicarbonsäure-diäthylester, der nicht enolisiert (IR-Spektrum) und keine Anzeichen für die Bildung eines O-Alkylderivates aufweist.

Die Reaktion mit dem Lithiumsalz des Methoxy-buten-(1)-ins-(3) ergibt als Hauptprodukt III, aus dem sich durch Abspaltung von 1 Mol Alkohol IV bildet.



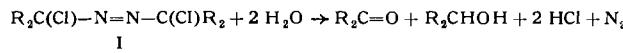
Als drittes Reaktionsprodukt wurde 1-Methoxy-5,6,6-triäthoxyhexen-(1)-ins-(3) isoliert, das sich durch Alkoholyse des in erster Reaktionsphase entstehenden Mono- $\alpha$ -halogenäthers bildet.

1,2-Dichlor-1,2-diäthoxyäthan bildet mit Äthylendiamin eine bicyclische Base mit vier Stickstoff-Atomen, der man die Konstitution eines 2,2'-Bis-imidazolidins bzw. Naphthipiperazins zuordnen kann. Entsprechend wurde mit Trimethylendiamin das nächsthöhere Ringhomologe erhalten.

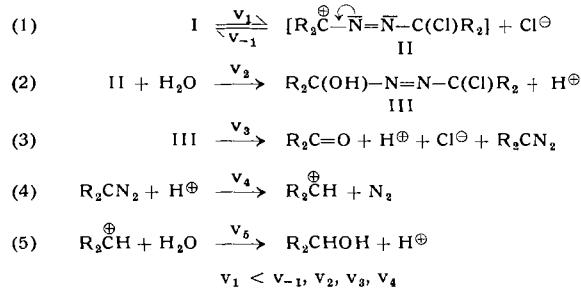
Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlor-bis-äthylmercaptoäthan mit Äthylendiamin lieferte das bekannte 2,2'-Bis-[imidazolin- $\Delta^2$ ]. Hingegen wurde mit der entspr. Sauerstoff-Verbindung unter gleichzeitiger, einseitiger, vollständiger Alkoholyse der Orthoester der Imidazolin- $\Delta^2$ -carbonsäure-(2), das 2-Triäthoxymethyl-imidazolin- $\Delta^2$ , erhalten.

E. BENZING, Zürich: Die Hydrolyse von  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-azalkanen.

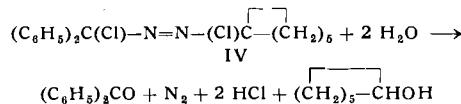
Der Mechanismus der Reaktion



wurde am Beispiel des 2,2'-Dichlor-2,2'-azopropan (R=CH<sub>3</sub>) in 85 % Aceton — 15 % Wasser bei 20 °C untersucht. Die N<sub>2</sub>-Entwicklung folgt ungefähr einem Zeitgesetz 1. Ordnung, doch fällt die RG-Konstante von  $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  bei Beginn der Reaktion auf  $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  bei 80 % Umsatz. Bei Zusatz von HCl oder LiCl zum Reaktionsmedium nimmt die Geschwindigkeit mit wachsender Konzentration (0,04 n, 0,1 n, 0,2 n) ab, wobei gleichzeitig das Zeitgesetz 1. Ordnung immer besser befolgt wird. Zusätze von HNO<sub>3</sub> oder LiClO<sub>4</sub> steigern dagegen die Geschwindigkeit und bewirken stärkere Abweichungen vom Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Ergebnisse lassen sich durch folgenden Mechanismus deuten:



Auch der Verlauf der Hydrolyse des asymmetrischen  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-azalkans IV, in dem das Chlor in der Benzhydryl-Stellung wesentlich reaktiver als in der Cyclohexyl-Stellung ist,



stützt diesen Mechanismus, nach dem das Kohlenstoffatom, von dem zuerst ein Chlorid-Ion abdissoziiert, zum Carbonyl-Kohlenstoffatom werden muß.

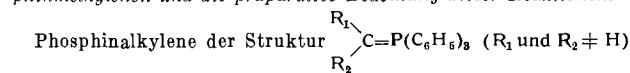
H. W. BERSCH, Braunschweig: Carbocyclen durch Hofmann-Abbau.

Während die Bildung von 3,4-Diphenyl-1,2,5,6-dibenzo-cyclooctadien aus o-Benzyl-benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd oder von 1,2-Diphenyl-[2,2]-paracyclophan aus p-Benzyl-benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd eine Dimerisierung beim Hofmann-Abbau einschließt, erfolgt beim Abbau von o-(o-Benzhydryl-phenyl)-benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd ein intramolekularer Ringschluß zu 9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-phenanthren. Ebenso

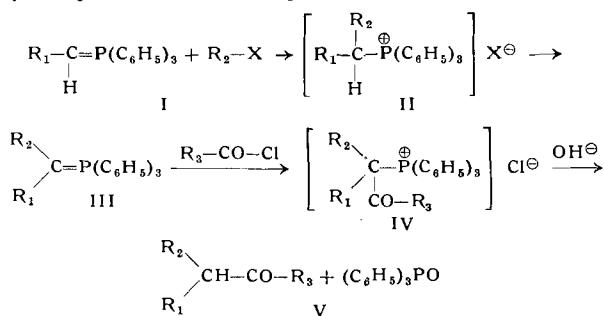
entsteht glatt aus der cis- aber auch trans-Form von o-(1,2,3-Tri-phenyl-propenyl)-benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd das 2,3,4-Triphenyl-1,2-dihydro-naphthalin.

Die Methodik des *Hofmann-Abbaus* lässt sich auch zum Aufbau von Spirofluorenen benutzen. So bildet sich aus 2-(Fluorenyl-9)-2-(phenyl)-äthyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd 1-Biphenylen-2-phenyl-cyclopropan und analog aus 2-(Fluorenyl-9)-2,2-(diphenyl)-äthyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd 1-Biphenylen-2,2-diphenyl-cyclopropan.

H. J. BESTMANN und HEINZ SCHULZ, München:  
Über die Umsetzung organischer Halogen-Verbindungen mit Phos-  
phinmethylene und die präparative Bedeutung dieser Reaktionen.

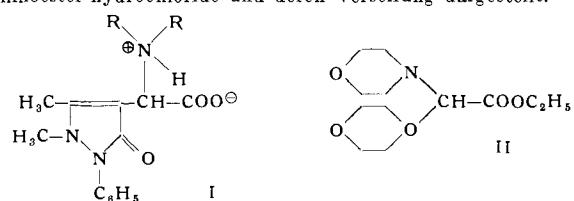


reagieren mit Säurechloriden zu C-acylierten Phosphoniumsalzen (IV), die bei der alkalischen Behandlung in  $\alpha$ -verzweigte Ketone (V) und Triphenylphosphinoxid zerfallen. — Phosphinalkylene bilden wie schon Wittig und Rieber fanden<sup>35)</sup>, C-alkylierte Phosphoniumsalze (II), die wiederum in Ylide der Form III überführt werden können. Durch Kombination der C-Alkylierung und der C-Acylierung lassen sich  $\alpha$ -verzweigte Ketone aufbauen.



E. BIEKER und TH. FUNCK, München: Kondensationen mit Glyoxylsäure.

Glyoxylsäure läßt sich — im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen — mit CH-aktiven Verbindungen und sek. Aminen im Sinne einer Mannich-Kondensation zu N,N-Dialkyl- $\alpha$ -aminoessigsäuren umsetzen. Die Reaktion wurde am Antipyrin ausführlich untersucht, das in guten Ausbeuten die Antipyryl-aminoessigsäuren (I) liefert. Diese wurden zur Sicherung ihrer Struktur aus 4-Formyl-antipyrin durch Cyanhydrin-Synthese, Überführung des Nitrile in Iminoester-hydrochloride und deren Verseifung dargestellt.



Die Reaktion läßt sich auf andere Amin-Komponenten und CH-aktive Verbindungen übertragen, deren Reaktionsfähigkeit aus der Mannich-Kondensation bekannt ist. Die Umsetzungen sind sowohl in wäßrigen als auch in wasserfreien Lösungsmitteln möglich.

Unsubstituierte  $\alpha$ -Aminosäuren sind durch hydrogenolytische Entbenzylierung der N,N-Dibenzyl-aminosäuren zugänglich, die unter Verwendung von Dibenzylamin als sek. Amin in der Glyoxylsäure-Kondensation entstehen.

Ähnlich wie die freie Glyoxylsäure lässt sich Glyoxylsäureester zur Reaktion verwenden, wobei als erste Umsetzungsprodukte des Esters mit sek. Amin die N,N-Vollacetale des Glyoxylsäureesters gefasst werden konnten. Der Dimorpholino-essigsäure-äthylester (II) z. B. ist eine gut kristallisierte Verbindung vom Fp 68 °C.

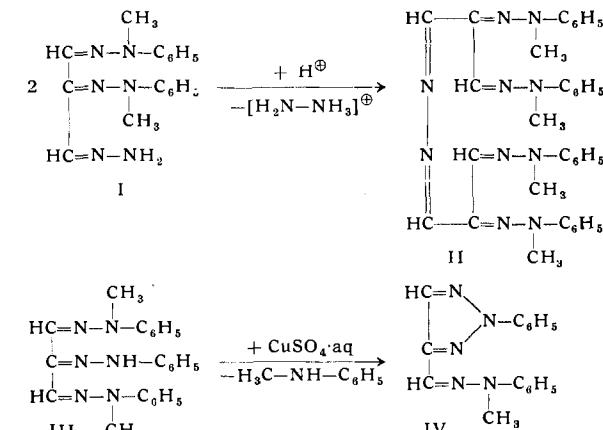
Bei der Charakterisierung der oft schwer kristallisierbaren Dialkylaminosäuren leistet die IR-Spektroskopie gute Dienste. Dazu lassen sich die Schlüsselbanden der freien Aminosäuren in ihrer zwitterionischen Form I und die Schlüsselbanden ihrer Salze heranziehen. Die IR-Spektren zeigen die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie sie von unsubstituierten  $\alpha$ -Aminosäuren bekannt sind.

H.-J. BINTE, S. SCHWERIN und G. CRAWACK, Freiberg/Sachsen: *Mesoxaldialdehyd-Derivate aus Zuckerosazonen*.

Glycerinaldehyd oder Glycerose setzt sich bei gleichzeitiger Einwirkung von aromatischen Hydrazinen und Hydrazinhydrat zu einem Mesoxaldialdehyd-3-hydrazon-Derivat (I) um, das sich zu

<sup>35</sup>) Liebigs Ann. Chem. 562, 177 [1949].

dem Aldazin-Derivat II stabilisiert. Mit Methylphenyl- und Phenylhydrazin bilden der Glycerinaldehyd und seine Mono- und Bis-hydrazone das gemischte Mesoxaldialdehyd-tris-hydrazen (III). Über die Stellung der Hydrazin-Reste in dieser Verbindung gibt die Perjodsäure-Spaltung von Hexose-oxazonen Auskunft, die zu den entspr. Mesoxaldialdehyd-1,2-bis-hydrazonen führt. Durch Kondensation mit Methylphenyl- und Phenylhydrazin erhält man



eindeutig definierte Trishydrazone des Mesoxaldialdehyds, deren Struktur durch Umsetzung zu den möglichen 2-N-Phenylsotriazol-aldehyd-(4)-hydrazonen (IV) belegt wurde. Mittels dieser Reaktion konnte die Stellung der Hydrazin-Reste in dem von *H. v. Pechmann*<sup>36</sup> dargestellten Tris-hydrazen des Mesoxal-dialdehyds berichtigt werden.

L. BIRKOFER, A. RITTER, W. KONKOL, H. P. KÜHLTAU und P. RICHTER, Köln: Silicium-organische Verbindungen als Hilfsmittel in der organischen Synthese.

Durch Einwirkung von Silazanen und Trialkylsilanen auf Aminosäuren ließen sich N-Trialkylsilyl-aminosäure-trialkylsilyl-ester gewinnen. Diese Ester wurden zu Peptid-Synthesen herangezogen.

N-haltige Heterocyclen konnten in die entspr. Trialkyl-silyl-Derivate übergeführt werden. Die dabei auftretende N-Si-Bindung ist offenbar sehr energiereich, was zur Folge hat, daß die N-Trialkylsilyl-heterocyclen mit Acylhalogeniden bereits in der Kälte spontan reagieren. Es entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute N-Acyl-heterocyclen. Diese Verbindungen, die in letzter Zeit als Acylgruppen-Überträger biochemische Bedeutung erlangt haben, konnten auf anderem Wege bisher nur mit weniger guten Ausbeuten dargestellt werden.

Auch der Austausch von Silyl- gegen Alkyl-Gruppen ist bei diesen silylierten Heterocyclen leicht möglich.

N,N'-Bis-trialkylsilyl-diamine reagieren mit Phosgen unter Ringschluß wesentlich rascher als nicht-silylierte Diamine. Selbst Diamine wie z. B. Diaminouracil, die mit Phosgen nicht zur Reaktion zu bringen sind, werden durch vorherige Silylierung reaktiv. So gewinnt man aus dem durch Silylierung von 4,5-Diamino-uracil erhaltenen Tetra-trialkylsilyl-diaminouracil durch Phosgen-Einwirkung in etwa 80-proz. Ausbeute Tetra-trialkylsilyl-harnsäure, die durch Behandlung mit Wasser oder Alkohol quantitativ in Harnsäure übergeht. Ein Ringschluß zu Harnsäure in etwa 80-proz. Ausbeute läßt sich auch erzielen, wenn man auf silyliertes Diaminouracil anstelle von Phosgen Kohlendioxyd einwirken läßt, wohingegen ja bekanntlich Diaminouracil selbst nicht mit Kohlendioxyd reagiert.

Die Reaktionen zeigen, daß vorherige Silylierung am Stickstoff eine Aktivierung des Moleküls zur Folge hat.

R. BOGNÁR, Debrecen: Über N-Glykoside.

Vortr. berichtete über die Darstellung von einheitlichen, an ihrer Zuckerkomponente acetylierten N-Glykosiden, insbes. N-Aryl-tetraacetyl-glucosylamin-Isomere. Die Isomeren-Paare sind auf Grund ihrer Drehungsvermögen sowie Mutarotation in einem  $\alpha$ -,  $\beta$ -Anomerieverhältnis stehende N-Glykoside mit Pyranosid-Struktur. Durch die Zemplénsche katalytische Verseifung der einheitlichen anomeren Acetate konnte Vortr. freie, einheitliche, acetyl-freie N-Aryl-glykosamine gewinnen. Die Verseifung gelang in einer verhältnismäßig konz. absolut methanolischen Lösung mit 0,1–0,2 Mol Na-Methylat bei Zimmertemperatur. Neben den bisher bekannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren der N-p-Tolyl-p-glucosaminen wurden so folgende einheitlichen N-Glykosid-Isomerenpaare hergestellt: die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomere von N-p-Brom-phenyl-p-glucosyl-amin, N-p-Nitrophenyl-p-glucosylamin, N-p-Sulfonylphenyl-p-

<sup>36)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3255 [1891]; ebenda 27, 221 [1894].

glucosylamin. Ihr Drehungsvermögen, ihre Mutarotation sowie die Tatsache, daß bei der Zemplénschen Verseifung weder eine Veränderung der Ringgliedzahl, noch der Konfiguration des glykosidischen Kohlenstoffatoms auftritt, machen es wahrscheinlich, daß die so erzeugten N-Glykosid-Isomerenpaare  $\alpha$ -,  $\beta$ -Anomere sind und eine Pyranosid-Struktur besitzen.

F. BOHLMANN, Berlin-Charlottenburg: *Reaktionen in der Spartein-Reihe<sup>27)</sup>*

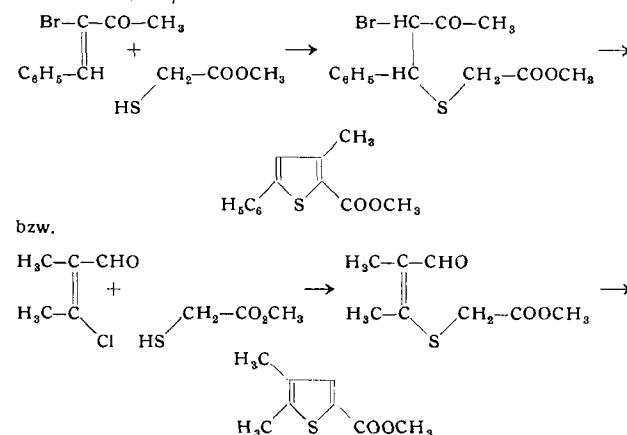
G. DREFAHL, Jena: *Konstellationsuntersuchungen an cyclischen 1,2-Aminoalkoholen.*

An einer Reihe von Ringverbindungen mit 1,2-Aminoalkohol-Gruppierungen wurden unter Berücksichtigung einer zunehmenden Einschränkung der Ringbeweglichkeit die Konstellationsverhältnisse festgelegt. Hierzu wurden in der Reihe Cyclohexan/Cyclohexen/Tetralin/Cyclopentan/Indan durch IR-spektroskopische Untersuchungen der Wasserstoff-Brücken zwischen OH- und  $\text{NH}_2$ -Gruppen, durch Bestimmung der Dipolmomente und durch Messung der Leitfähigkeit in wasserfreiem, assoziationsfähigem Lösungsmittel generelle Zusammenhänge zwischen den erhaltenen Werten, der Ringbeweglichkeit und den Winkeln zwischen den Substituenten diskutiert.

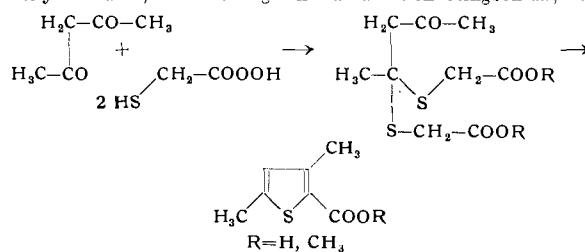
Die Aussagen führen bei einer Übertragung der Methoden auf die diastereomeren DL-cis- und trans-9-Hydroxy-10-amino-cis- und trans-1,2,3,4,9,10,11,12-Octahydrophenanthrene u.a. zu dem Befund, daß im Falle der trans-Anordnung der funktionellen Gruppen bei gleichzeitiger trans-Verknüpfung der Ringe B und C der mittlere Ring B in der Halbwannen-Form vorliegt.

H. FIESSELMANN, Erlangen: *Synthesen von Thiophen-carbonsäure-2-estern.*

Substituierte Thiophencarbonsäure-2-ester konnten nach zwei Methoden synthetisiert werden; einmal aus  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -halogenierten  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Ketonen oder Aldehyden durch Umsetzung mit Thioglykolsäureester und anschließenden Ringschluß mittels Alkali-alkoholats, z.B.



zum anderen durch Umsetzung von Thioglykolsäure mit  $\beta$ -Diketonen, Hydroxy- bzw. Alkoxy-methylenketonen oder  $\beta$ -Keto-aldehydacetalen, Veresterung und alkalischen Ringschluß, z.B.



Die erhaltenen Carbonsäureester konnten verseift und zu den Thiophenen decarboxyliert werden. Mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferten sie die Alkohole, über die N-Methylanilide die Aldehyde und über die Säureamide die Thienylamine. Abbau nach Curtius ergab die wenig beständigen Thienylamine.

FRIEDRICH FISCHER, Jena: *Konstellationsuntersuchungen an isomeren 1,2-Diolen.*

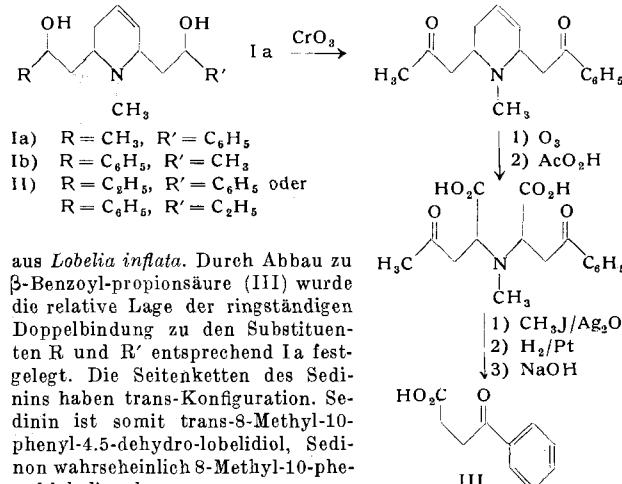
Die Reaktion von 1,2-Diolen mit Aceton weist eine hohe sterische Empfindlichkeit auf, da die Bildung eines 5-Ringacetals eine möglichst planare Einstellung der Hydroxyl-Gruppen voraussetzt. In welchem Maße in 1,2-Stellung eingeführte Substituenten bzw.

<sup>27)</sup> Chem. Ber., im Druck.

die Struktur hydroaromatischer Ringsysteme eine solche Koplanarität erlauben, läßt sich aus der Gleichgewichtskonstanten, der Reaktionswärme und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieser Ringschlußreaktion deutlich ablesen. Bei systematisch variiertem Substitution ergeben die Differenzwerte der genannten Größen ein relatives Maß für den sterischen Einfluß der Substituenten. An den in hydroaromatischen Ringen in bestimmten Winkeln zueinander angeordneten Hydroxyl-Gruppen läßt sich zeigen, daß nur Winkel  $< 60^\circ$  eine Ringacetalbildung zulassen. Die Reaktionsentropie ist bei den untersuchten Diolen auffallend konstant, was darauf hinweist, daß die Konstellation eines Moleküls vorwiegend von innermolekularen Kräften bestimmt wird. Die Differenz der Werte der Aktivierungsgenergien von zwei konstitutiv vergleichbaren Isomeren liegt mit  $\Delta = 2,5-3,5$  kcal/Mol in der Größenordnung der Energieschwellen, die die entsprechenden Konstellationen voneinander trennen. Die gewonnenen Aussagen über die Konstellation einiger isomerer 1,2-Diole werden durch magnetische Kernresonanzspektren bestätigt.

B. FRANCK, Göttingen: *Struktur und Biosynthese doppelseitig substituierter Piperidin-Alkaloide aus Sedum acre.*

*Sedum acre* (Mauerpfeffer) hat von zahlreichen untersuchten *Sedum*-Arten den höchsten Alkaloid-Gehalt. Neben monosubstituierten Piperidin-Derivaten vom Typ des Isopelletierins enthält es Sedinin und Sedinon, Piperidine mit zwei  $\alpha$ -ständigen Seitenketten. Sedinin (I) besitzt nach Partialsynthese und Protonenresonanzspektren eine ähnliche Konstitution, wie Lobinanidin (II)



aus *Lobelia inflata*. Durch Abbau zu  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure (III) wurde die relative Lage der ringständigen Doppelbindung zu den Substituenten R und R' entsprechend Ia festgelegt. Die Seitenketten des Sedinins haben trans-Konfiguration. Sedinin ist somit trans-8-Methyl-10-phenyl-4,5-dehydro-lobelidiol, Sedinon wahrscheinlich 8-Methyl-10-phenyl-lobelionol.

Modellkondensierungen mit zellmöglichen C<sub>5</sub>-Dialdehyden in pH 4-Pufferlösung bei 20 °C zeigten, daß die Biosynthese von Sedinin und Sedinon weitgehend enzym-unabhängig erfolgen kann.

U. FREIMUTH und W. KRÜGER, Dresden: *Veränderungen der UV-Absorption bei der Denaturierung von Proteinen* (vorgetr. von W. Krüger).

Die Hitzedenaturierung von  $\beta$ -Lactoglobulin wurde zwischen pH 5 und 8 (Phosphat-Puffer) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit durch Aufnahme der UV-Spektren verfolgt. Die Differenzspektren ließen schon zwischen 40 °C und 60 °C bei pH 7 und 20 min und bei pH 6 und 10 min dauernder Erwärmung weitgehend reversible Vorstufen der Denaturierung erkennen. Bei pH 5 und 60 °C setzt eine irreversible Schädigung des Proteinmoleküls ein, die sich durch das verstärkte Auftreten von Wasserstoff-Brücken im UV-Spektrum zu erkennen gibt. Die Beteiligung des Sulfhydryl-Anions an der Zusatzaufnahme ist bei pH 7 und 8 wahrscheinlich. Der spezielle Extinktionskoeffizient  $\epsilon'$  steigt bei pH 8 mit der Konzentration. Dieser Effekt wird mit der Zunahme von Wechselwirkungen zwischen den Proteinteilchen erklärt.

W. GLASS, Essen: *Ein verbessertes Chlormethylierungsverfahren.*

Der Chlormethylierungsreaktion anhaftenden Nachteile, wie lange Reaktionsdauer, Bildung von Nebenprodukten, technische Verfahrensschwierigkeiten, lassen sich beseitigen, wenn man stets in Gegenwart von hochkonz., wäßriger Salzsäure arbeitet. Die Nachsättigung der Salzsäure geschieht nach Abtrennen der organischen Phase in einem gekühlten Sättiger, über den stets frische Salzsäure im Kreislauf der Reaktion zugeführt wird.

Kondensationsmittel, wie Metallchloride, werden nicht zugesetzt. Waren bislang Reaktionszeiten von 20–25 h erforderlich, so wird nach der neuen Arbeitsweise vielfach ein 98-proz. Umsatz schon nach 2–3 h erreicht. Die Chlormethylierung von

Toluol liefert 57 % p- und 43 % o-Chlor-methyltoluol. Infolge der verkürzten Reaktionszeiten und des Fehlens von Metallionen treten die Nebenreaktionen, hauptsächlich Bildung von Diphenylmethan-Derivaten und Bischlormethyl-Verbindungen, fast völlig zurück. Das Verfahren läßt sich technisch kontinuierlich ausführen.

**A. BENNING**, Essen: *Aromatische Carbonsäuren aus Chlor-methyl-Verbindungen durch Oxydation mit Salpetersäure.*

Chlormethyl-Verbindungen sind ein wertvolles Ausgangsmaterial für weitere Synthesen. Erhitzt man die Chlormethyl-Verbindung mit verd. Salpetersäure unter Normaldruck, so wird die Chlormethyl-Gruppe unter Abspaltung von Salzsäure zur Carboxyl-Gruppe oxydiert. Arbeitet man unterhalb des Siedepunktes der Salpetersäure, so tritt eine Substitution am Benzolkern durch Chlor nicht ein.

Am Siedepunkt der Salpetersäure findet stets eine teilweise Kernchlorierung statt. Sorgt man dagegen von vorneherein für einen genügenden Überschuß an Halogenid, etwa durch Zugabe von NaCl, so gelingt auch eine quantitative Kernchlorierung der Carbonsäuren.

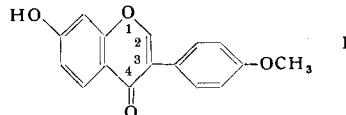
Die Oxydation von Chlormethyl-Verbindungen, die gleichzeitig eine oder mehrere Methyl-Gruppen enthalten, ist ebenfalls möglich. Die Oxydation von Methyl-Gruppen mit Salpetersäure erfordert jedoch höhere Temperaturen und Drucke. Gleichzeitige Oxydation von Methyl- und Chlormethyl-Gruppen mit  $\text{HNO}_3$  unter Druck führt im Falle des p-Chlor-methyltoluols zu einem Gemisch verschiedener Produkte, das günstigenfalls zur Hälfte aus Terephthalsäure besteht.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, oxydiert man deshalb zweckmäßig in zwei Stufen, wobei man zunächst in einer drucklosen Stufe die Oxydation der Chlormethyl-Gruppe und anschließend unter Druck die Oxydation der Methyl-Gruppe vornimmt. Neben einer einfacheren technischen Durchführung und der Verringerung der Korrosionsschwierigkeiten bietet diese Aufteilung den Vorteil, daß die Benzolcarbonsäuren rein anfallen und auch die Salzsäure zurückgewonnen werden kann.

**J. GOERDELER** und **A. HOLST**, Bonn: *Über Sulfenylaminosäuren<sup>38)</sup>.*

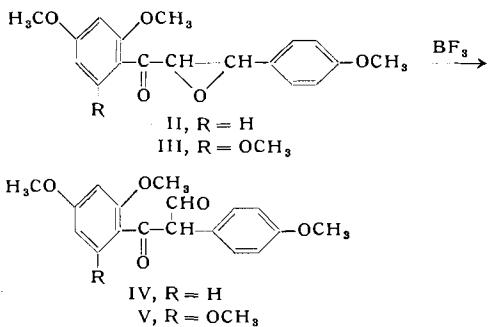
**H. GRISEBACH**, Freiburg/Br.: *Zur Biosynthese der Isoflavone.*

Die bisherigen Untersuchungen zur Biosynthese des 7-Hydroxy-4'-methoxy-isoflavons (Formononetin) (I) im Rotklee ergaben, daß hierbei Phenylalanin-[carboxyl-<sup>14</sup>C] in spezifischer Weise in das Isoflavon eingebaut wird, wobei das C-4 aus der Carboxyl-Gruppe des Phenylalanins stammt<sup>39)</sup>.



Im Laufe der Biosynthese muß also eine Umlagerung eintreten, deren Mechanismus nun durch Verwendung von Phenylalanin-[2-<sup>14</sup>C] und -[3-<sup>14</sup>C] als eine Phenyl-Wanderung erkannt werden konnte. Nach Gabe von Phenylalanin-[2-<sup>14</sup>C] waren 82 % der Radioaktivität im C-3 des Isoflavons lokalisiert und nach Gabe von Phenylalanin-[3-<sup>14</sup>C] fanden sich 96 % im C-2.

Als Zwischenstufe der Biosynthese wird die Bildung eines Chalkonepoxydes angenommen. In Modellreaktionen wurde das 2',4',-4-Trimethoxy-chalkonepoxyd (II) und das 2',4',6',4-Tetramethoxy-chalkonepoxyd (III) mit Bortrifluorid in 78 bzw. 64 % Ausbeute in das Formyl-desoxybenzoin (IV und V) umgelagert.



<sup>38)</sup> Siehe Angew. Chem. 72, 77 [1960].

<sup>39)</sup> H. Grisebach, Z. Naturforsch. 14b, 802 [1959].

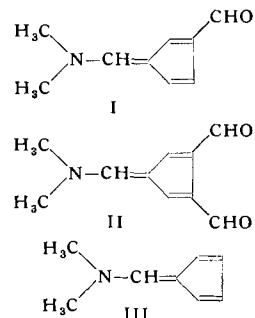
Aus IV und V konnten auch Abspaltung der Methoxyl-Gruppen mit Aluminiumbromid die entsprechenden Isoflavone in geringer Ausbeute (1—3 %) erhalten werden.

**K. D. GUNDERMANN**, Münster:  *$\alpha$ -Alkylimino-carbon-säure-nitrile,*

Die Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionitril und -butyronitril mit prim. Aminen führt zunächst zu N-Alkyl- bzw. -Aralkyl- $\alpha$ -thylenimin-carbonsäure-2-nitrilen analog den entspr. Umsetzungen von  $\alpha,\beta$ -Dihalogen-ketonen<sup>40)</sup> und -estern<sup>41)</sup>. N-Aralkyl- $\alpha$ -thylenimin-carbonsäure-2-nitrile lagern sich jedoch schon unter den Bedingungen der Darstellung teilweise in  $\alpha$ -N-Aralkylimino-carbonsäure-nitrile und weiter in N-Aralkylen- $\alpha$ -amino-nitrile um; Temperaturen um 100 °C begünstigen die Umlagerung. Bezuglich der Substituenteneinflüsse liegen hier ähnliche Gesetzmäßigkeiten vor wie bei der alkoholat-katalysierten Isomerisierung von Methylen-azomethinen<sup>42)</sup>, indem sich N-p-Methoxybenzyl- $\alpha$ -thylenimin-nitril besonders leicht, N-p-Chlorbenzyl- $\alpha$ -thylenimin-nitril nur schwer umlagert, was an den Alanin-Ausbeuten bei der Hydrolyse erkennbar ist. Auf die Analogie zu der Isomerisierung von  $\alpha$ -Thylenoxyden zu Carbonyl-Derivaten wurde hingewiesen. Am Ringstickstoff-Atom rein aliphatisch substituierte  $\alpha$ -Thylenimin-carbonsäure-2-nitrile, z. B. das N-n-Butyl- und das N-Neopentyl-Derivat, zeigen lediglich die für  $\alpha$ -Thylenimin-Derivate charakteristischen Ringaufspaltungen.

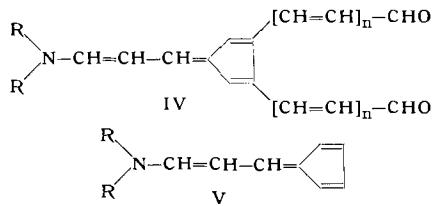
**K. HAFNER**, Marburg/Lahn: *Neue Reaktionen des Cyclopentadiens.*

Durch Kondensation des Cyclopentadiens mit Dimethylformamid in Gegenwart saurer, halogen-haltiger Kondensationsmittel wie z. B. Phosphoroxychlorid bilden sich die Fulvenaldehyde I und II<sup>43)</sup>.



Dabei entsteht zunächst aus dem Vilsmeier-Komplex und Cyclopentadien das 6-N,N-Dimethyl-aminofulven III, das als quasiaromatices Isomeres des N,N-Dimethyl-anilins im 5-Ring leicht formylierbar ist.

Ganz entsprechend lassen sich auch substituierte Cyclopentadiene sowie das Inden in Verbindungen vom Typ I bzw. II überführen. Ebenfalls gelingt nach dem gleichen Prinzip die Darstellung vinyloger Fulvenaldehyde der allgemeinen Formel IV ( $n=0$  und 1) wenn man die durch alkalische Kondensation von Dialkyl-amino-acrolein und Cyclopentadien zugänglichen Fulvene V mit Dimethylformamid oder Dialkyl-aminoacrolein und Phosphoroxychlorid umsetzt.



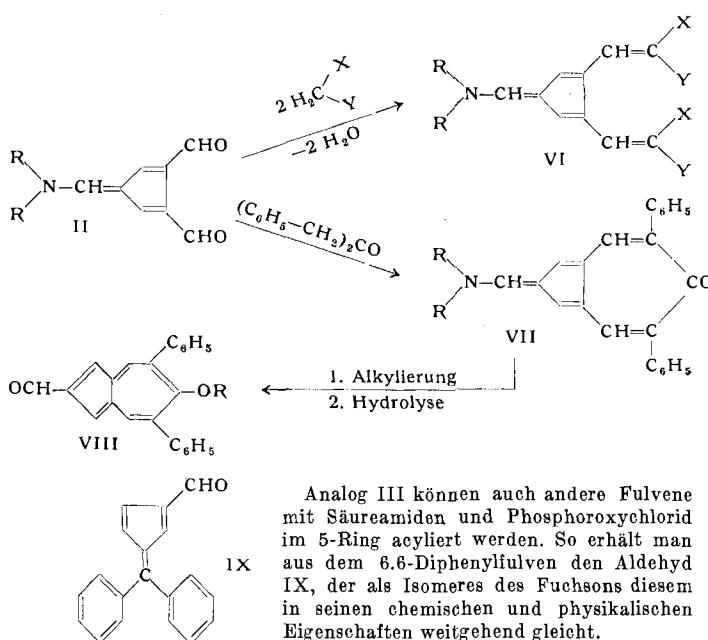
Sowohl der Dialdehyd II als auch der aus ihm durch alkalische Hydrolyse leicht zugängliche, stark acide Cyclopentadien-trialdehyd lassen sich mit Aminen zu Schiffschen Basen oder mit CH-aciden Verbindungen zu neuartigen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, stabilen Cyclopentadien-Derivaten wie z. B. VI kondensieren. U. a. konnte II mit Dibenzylketon zu VII kondensiert und dieses durch Alkylierung und anschließende Hydrolise in das Azulen-Derivat VIII umgewandelt werden.

<sup>40)</sup> N. H. Cromwell u. J. A. Caughlan, J. Amer. chem. Soc. 67, 2235 [1945].

<sup>41)</sup> M. A. Stolberg, J. O'Neill u. T. Wagner-Jauregg, ebenda 75, 5045 [1953].

<sup>42)</sup> R. Ossori u. E. J. Hughes, J. chem. Soc. [London] 1952, 426.

<sup>43)</sup> K. Hafner u. K.-H. Vöpel, Angew. Chem. 71, 672 [1959].

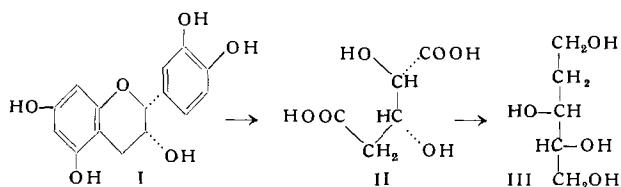


Analog III können auch andere Fulvene mit Säureamiden und Phosphoroxychlorid im 5-Ring acyliert werden. So erhält man aus dem 6,6-Diphenylfulven den Aldehyd IX, der als Isomeres des Fuchsons diesem in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend gleicht.

E. HARDEGGER, F. LOHSE und A. ZÜST, Zürich: Zur absoluten Konfiguration von  $(-)$ -Epicatechin (vorgetr. von F. Lohse).

1955 hat K. Freudenberg die absolute Konfiguration von  $(-)$ -Epicatechin indirekt gemäß I bestimmt. Mittels erschöpfender Ozonolyse gelang nunmehr ein eindeutiger Abbau.

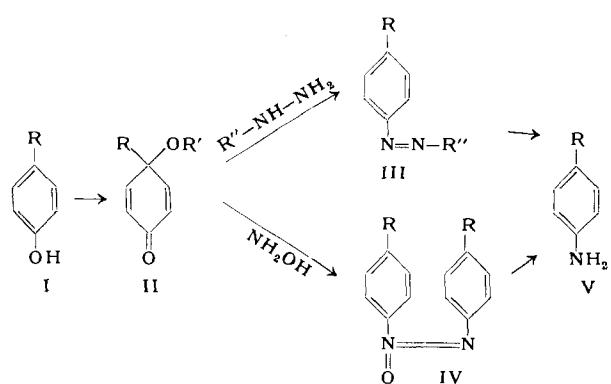
$(-)$ -Epicatechin wurde in  $CHCl_3/CH_3OH$  bei  $0^\circ C$  ozonisiert und mit 30-proz.  $H_2O_2$  naohoxydiert. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich eine, die optisch aktiven C-Atome des Chroman-Ringes enthaltende  $\alpha,\beta$ -Dihydroxy-glutarsäure (II) als hochviscoses Produkt isolieren. Nach Veresterung mit  $CH_2N_2$  und Reduktion mit  $LiAlH_4$  erhielt man 2-Desoxy- $\alpha$ -xylit (III).



Die Tetraphenyl-urethane aus dem Abbauprodukt (III) und einem synthetischen Produkt zeigten völlige Identität in Schmelzpunkt, spez. Drehung und Rotationsdispersion. Die sinngemäße Übertragung der absoluten Konfiguration des 2-Desoxy- $\alpha$ -xylits auf  $(-)$ -Epicatechin bestätigt eindeutig die von Freudenberg postulierte Formel I.

E. HECKER (mit R. Lattrell), München: Verfahren zum Austausch der Hydroxyl- gegen die Amino-Gruppe am Benzolkern und seine Anwendung.

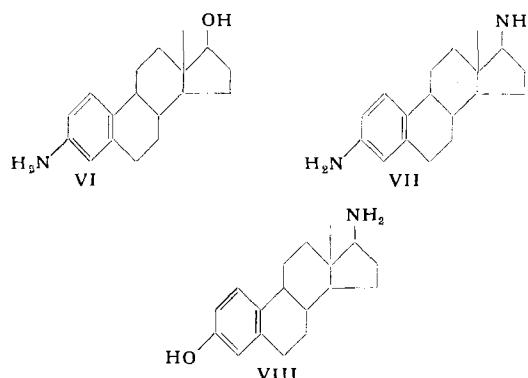
Oxydiert man p-Alkylphenole (I) mit Bleitetraacetat zu p-Chinol-acetaten (II,  $R' = COCH_3$ ) und setzt diese in saurer Lösung mit Hydrazin-Abkömmlingen um, so erhält man Substanzen vom Typ III. Reaktion mit überschüssigem Hydroxylamin hingegen gibt IV<sup>44</sup>). Auch die Ester und Äther der p-Chinole geben diese



<sup>44)</sup> R. Lattrell, Diplomarbeit München 1960.

Reaktionen, nicht aber 1,1-Dialkyl-cyclohexadienone-(4). Nach reduktiver Spaltung der Azo- bzw. Azoxy-Verbindungen werden die Phenole entspr. aromatischen Amine (V) erhalten.

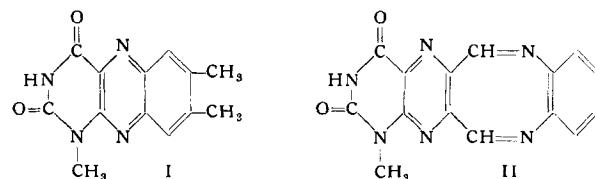
Dem Verfahren kommt präparative Bedeutung zu, wenn die zur Darstellung eines Amins erforderliche Nitro-Verbindung schwer zugänglich ist. So führt seine Übertragung auf Östradiol- $17\beta$  und Östron zusammen mit einer reduzierenden Hydrazon-Spaltung zu den drei bisher unbekannten Amino-Analogen (VI-VIII) des weiblichen Sexualhormons<sup>45</sup>), die für wichtige Problemstellungen der experimentellen Krebsforschung von hohem Interesse sind. Durch Anwendung des optischen Verschiebungssatzes auf die Acetate von VII und VIII konnte die  $\beta$ -Konfiguration der 17-Amino-Gruppe wahrscheinlich gemacht werden.



G. HENSEKE und JOHANNES MÜLLER, Freiberg-Sachsen: Über die Reaktionsfähigkeit von Methyl-Gruppen im Pteridin-System.

Die an der C=N-Doppelbindung haftenden Methyl-Gruppen im 1,7-Dimethyl- und im 1,6,7-Trimethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropteridin lassen sich über die Monobrom-Verbindungen quantitativ in die Pyridiniumsalze überführen.

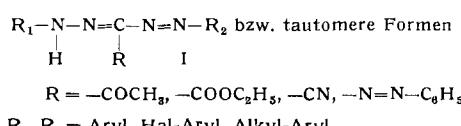
Das Pteridyl-6,7-bis-(methylpyridiniumbromid) kondensiert mit Diacetyl zum 1,6,7-Trimethyl-alloxazin (I). Mit p-Nitrosodimethylanilin erhält man aus den Monopyridiniumsalzen Mononitronitrile, aus den Dipyridiniumsalzen Dinitronitrile. Die Spaltung der



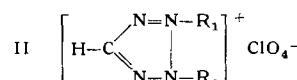
Nitron mit verdünnten Säuren führt zum Pteridyl-7-aldehyd bzw. zum Pteridyl-6,7-dialdehyd. Die Struktur des Pteridyl-6,7-dialdehyds wurde u.a. durch Umsetzung mit o-Phenyldiamin zum 2,3-Benzo-1'-methyl-2',4'-dioxo-1,2',3',4'-tetrahydropteridino-[6',7':6,7-1,4-diazocin] (II) gesichert.

B. HIRSCH, Dresden: Die Bildung und Isolierung von Tetrazoliumsalzen bei der Darstellung von Kupfer-Komplexverbindungen aus bestimmten Formazyl-Verbindungen.

Werden Formazane wie I



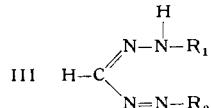
mit zweiwertigen Kupfersalzen umgesetzt, dann werden Metallkomplexverbindungen erhalten, in denen sich ein Kupferatom mit einem Formazan-Molekül vereinigt hat<sup>46</sup>). Die Annahme, daß sich dabei Tetrazoliumsalze bilden, konnte bestätigt werden. Sie ließen sich wie II isolieren.



<sup>45)</sup> Vgl. auch E. Hecker, Chem. Ber. 92, 1386, 3198 [1959] sowie Naturwissenschaften 46, 514 [1959] und Chem. Ber., im Druck.

<sup>46)</sup> B. Hirsch, Angew. Chem. 67, 527 [1955].

Die Tetrazoliumsalze ließen sich mit Ascorbinsäure<sup>47)</sup> zu Formazanen (III)



reduzieren.

Der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus dieser bisher unbekannten durch Kupfersalze katalysierten Säurespaltung wurde erörtert. Werden Formazane vom Typ I mit Bleitetraacetat zu Tetrazoliumsalzen oxydiert, dann lassen sich ebenfalls Substanzen vom Typ III isolieren. Auch hier wird, wie bisher bei den Verbindungen vom Typ I, wo  $\text{R} = -\text{COCH}_3$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  oder  $-\text{CN}$ , festgestellt wurde, die Gruppe  $\text{R}$  gegen ein H-Atom ausgetauscht.

**H. HÖRMANN** und **H. v. PORTATIUS**, München: *Chromatographische Trennung aromatischer Nitro-Verbindungen, insbesondere von DNP-Aminosäuren, an Polyamid* (vorgetr. von **H. Hörmann**).

Höher nitrierte aromatische Verbindungen werden von Polycaprolactam stark festgehalten. Dies wurde zur chromatographischen Trennung von DNP-Aminosäuren, DNP-Peptiden und verwandten Dinitroanilin-Derivaten ausgenutzt; Lösungsmittel: Dimethylformamid-Eisessig-Wasser-Alkohol 5:10:30:20 (für Di-DNP-Aminosäuren, die fester haften, 8:15:25:20). Die Verbindungen wandern als schmale Bänder. An längeren Säulen werden auch Stoffe mit nur geringen Wanderungsunterschieden getrennt. Aromatische Verbindungen mit drei und mehr Nitro-Gruppen (Pikrinsäure, Trinitrobenzol usw.) werden von Polycaprolactam außerordentlich fest zurückgehalten und erst durch Polyäthylen-glykol-Formamid-Ameisensäure-Dimethylformamid-Eisessig-Wasser-Alkohol 40:20:15:30:50:35:15 eluiert. Aufnahme der Sorptionsisotherme und Versuche mit acetyliertem Polycaprolactam lassen erkennen, daß die freien Amino-Gruppen des Polyamids die Haftstellen für die Nitro-Verbindungen sind.

**W. HÜCKEL**, Tübingen: *Infrarotspektren alicyclischer Alkohole und Konstellation*.

Aus den IR-Spektren kann man aus der  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Frequenz bisher folgendes herauslesen.

1. Monoalkylierte 1,2-Cyclohexanole sind konstellativ einheitlich. Das ist im Vergleich mit den bisher an ihnen angestellten Konstellationsanalytischen Betrachtungen überraschend.

2. Mehrfach alkylierte Cyclohexanole sind mit wenigen Ausnahmen konstellativ nicht einheitlich. Die Ausnahmen sind nach der klassischen Konstellationsanalyse ohne weiteres verständlich, da es sich hierbei um Verbindungen mit e,e,e-Konstellation handelt, die energetisch weitaus vor der a,a,a-Konstellation bevorzugt sind. Die konstellative Uneinheitlichkeit der meisten mehrfach alkylierten Cyclohexanole ist grundsätzlich mit den klassischen Konstellationsbetrachtungen, wie sie z. B. *Eliel* angestellt hat, zu vereinen.

3. Die Dekalole sind — mit vielleicht einer Ausnahme — sämtlich konstellativ uneinheitlich. Für die Reihe der cis-Dekalole stimmt dies mit den älteren Konstellationsbetrachtungen von *Mills* überein. In der trans-Reihe, für die das starre Modell des trans-Dekalin-Gerüstes Konstellationseinheitlichkeit verlangt, sind Konstellationsisomere nur denkbar, wenn man von der starren Form des Cyclohexans abgeht.

4. Die Beteiligung der beweglichen Form des Cyclohexan-Rings am Konstellationsgleichgewicht, die zur Ausbildung von Konstellationen mit quasi-äquatorialer und quasi-axialen Lagen des Hydroxyls führt, könnte auch manche der Besonderheiten bei mehrfach alkylierten Cyclohexanolen erklären.

**S. HÜNIG** und **M. SALZWEDEL**, Marburg/L.: *Systematische Synthese methyl-verzweigter Fettsäuren*.

Die Acylierung von 1-Morpholinocyclohexen<sup>48)</sup> bzw. -cyclopenten<sup>49)</sup> führt über mehrere Stufen zu Fettsäuren mit einer um sechs bzw. fünf C-Atome verlängerten Kette. Dieses Prinzip ermöglicht die systematische Synthese von Fettsäuren mit beliebiger Ver-

Chlorid	Enamin: 1-Morpholino--	Stellg. d. Me-thyl-Gruppe in d. Decansäure
Buttersäure .....	-6-methylcyclohexen-1	2
Buttersäure .....	-4-methylcyclohexen-1	4
Valeriansäure .....	-cyclopenten-1	5*)
Buttersäure .....	-cyclohexen-1	6*)
$\alpha$ -Methylvaleriansäure	-cyclopenten-1	7
$\alpha$ -Methylbuttersäure ..	-cyclohexen-1	8
iso-Valeriansäure .....	-cyclohexen-1	9

<sup>47)</sup> D. Jerchel u. H. Friedrich, Liebigs Ann. Chem. 563, 205 [1949].

<sup>48)</sup> S. Hünig, E. Lücke u. E. Benzing, Chem. Ber. 97, 129 [1958].

<sup>49)</sup> S. Hünig u. W. Lendle, Chem. Ber. 93, 909, 913 [1960].

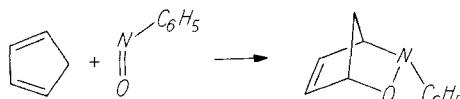
zweigungsstelle außer am C-Atom 3, wie am Beispiel der Methyldecansäuren gezeigt wurde.

In den mit \*) bezeichneten Fällen wird das zunächst entstehende 2-Acyl-cyclohexanon isoliert, welches in einem Reaktionsschritt C-methyliert und unter Ringöffnung gespalten wird. Die Ausbeuten an reinen Methyldecansäuren liegen bei 50–60 %, bezogen auf Carbonsäurechlorid. Die Methode ist ohne weiteres auf längerkettige Fettsäuren anwendbar, welche die Verzweigung an C-10 oder höher besitzen, wie das Beispiel der Tuberkulostearinsäure<sup>50)</sup> zeigt.

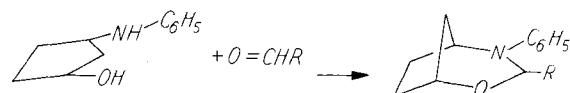
**A. KLEMER**, Münster: *Synthese eines weiteren verzweigten Trisaccharides: 2,3-Bis-[ $\beta$ -D-glucosido(1,5)]-D-glucose(1,5)<sup>51)</sup>.*

**G. KRESZE** und **GERHARD SCHULZ**, Berlin-Charlottenburg: *Reaktionen und Stereochemie bicyclischer 1,2-Oxazine*.

Wichterle<sup>52)</sup> und Arbusow<sup>53)</sup> haben auf die Eignung von Nitroso-Verbindungen als dienophile Komponenten bei der *Diels-Alder*-Reaktion hingewiesen; u. a. ist die Reaktion von Cyclohexadien mit Nitrosobenzol beschrieben worden. Vortr. haben diese Umsetzung auf die Fünf- und Siebenringreihe übertragen und so bicyclische 1,2-Oxazine erhalten, z. B.



Durch Reduktion und Hydrierung entstehen aus den bicyclischen 1,2-Oxazinen *cis*-4-Amino-cycloane, die als Ausgangsmaterial für Synthesen verwendet werden können; u. a. werden in der Fünfringreihe aus ihnen bicyclische 1,3-Oxazine gewonnen:



**H. MAIER-BODE**, Bonn: *Untersuchungen über den Gehalt des menschlichen Fettes an DDT<sup>54)</sup>*.

Die chemische und biologische Analyse von Fettproben aus den Körpern von 60 zwischen Juli 1958 und März 1959 gestorbenen Bewohnern Westdeutschlands ergab nirgends mehr als 10 ppm DDT + DDE. In 93 % der Fälle lag dieser Gehalt unter 5 ppm. Durchschnittlich betrug er 2,18 ppm, während vergleichbare Menschenfettproben aus den USA der Jahre 1954–1958 15,4 ppm DDT + DDE<sup>55)</sup>, also siebenmal so viel, enthielten. Unterschiede der DDT- und DDE-Gehalte im Körperfett von Bewohnern der einzelnen Bereiche Deutschlands (Nord-, Westdeutschland, Nord- und Südbayern), der Stadt- und Landbevölkerung und bei Männern, Frauen oder Kindern konnten nicht festgestellt werden, ebenso wenig Zusammenhänge zwischen den Todesursachen und der Höhe der DDT- und DDE-Gehalte im menschlichen Fett. Eine gesundheitliche Gefährdung der westdeutschen Bevölkerung durch im Körperfett gespeichertes, aus der Nahrung stammendes DDT ist unwahrscheinlich.

**G. MANECKE** und **S. SINGER**, Berlin-Dahlem: *Über reaktionsfähige Hochpolymere und spezifische Adsorbentien*.

Durch Copolymerisation von Methacrylsäure, Methacrylsäure-3-fluor-anilid und Divinylbenzol und nachfolgende Nitrierung des Copolymerisats wurde ein im neutralen bzw. schwach alkalischen Medium hydrophiles reaktionsfähiges Polymeres synthetisiert, das aus wäßrigem Medium Eiweiß chemisch zu binden vermag. Die reaktionsfähigen Gruppen des Polymeren sind Dinitro-fluor-phenyl-Reste. Es wurden die Reaktionsfähigkeit sowie die Zusammensetzung des nitrierten Copolymerisats durch Umsetzung mit p-Aminobenzoësäure quantitativ untersucht. Durch Variation des Molverhältnisses der beiden Komponenten bei der Copolymerisation wurde die optimale Zusammensetzung der Copolymeren für die chemische Bindung von Eiweiß ermittelt. So liegt beim Molverhältnis von Methacrylsäure zu Methacrylsäure-3-fluor-anilid von 1:5 die Verdünnungsgrenze für das Methacrylsäure-3-fluor-anilid im Copolymerisat in bezug auf das Bindungsvermögen Albumin gegenüber. Ein größeres Verhältnis ergab eine

<sup>50)</sup> S. Hünig u. M. Salzwedel, Angew. Chem. 71, 339 [1959].

<sup>51)</sup> Chem. Ber. 93, 1643 [1960].

<sup>52)</sup> Coll. Trav. chim. Tchecoslov. 12, 292 [1947].

<sup>53)</sup> Chem. Abstr. 1949, 650c.

<sup>54)</sup> H. Maier-Bode, Angew. Chem. 71, 188 [1959]; Medicina Experimentalis 7, 146 [1960].

<sup>55)</sup> W. J. Hayes, G. E. Quinby, K. C. Walker, J. W. Elliot u. W. M. Upholt, Arch. industr. Health 18, 398 [1958].

Verringerung der an das Polymere chemisch gebundenen Eiweißmenge, ein kleineres Verhältnis keine weitere Erhöhung des Bindungsvermögens für Eiweiß.

Durch Umsetzung der Trägersubstanz mit Saccharase wurde ein Saccharese-Harz hergestellt, dessen enzymatische Aktivität über Wochen bei wiederholter Anwendung erhalten blieb.

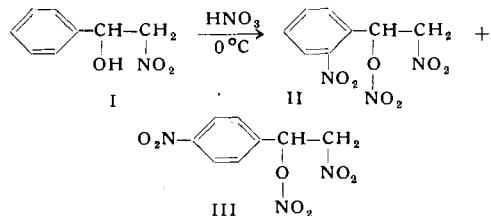
Mit einem solchen Copolymerisat als Trägersubstanz wurde ebenfalls durch Umsetzung mit einem Kaninchen-Antiserum gegen an Rinder- $\gamma$ -Globulin gekuppeltes Benzoat-Ion ein spezifisch wirksames Adsorbens hergestellt, das bevorzugt p-Amino-benzoësäure, keine m-Amino-benzoësäure und nur wenig o-Amino-benzoësäure adsorptiv zu binden vermochte.

A. MONDON, Kiel: Zur Stereochemie der Erythrinane.

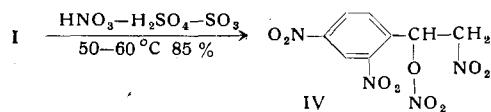
Nach den von V. Prelog entwickelten Vorstellungen über den sterischen Verlauf der Hydrierung bei den aromatischen Erythrina-Alkaloiden, wurde das synthetische 15,16-Dimethoxy-erythrinan früher der Reihe des 1,6-trans-Erythrinans zugeordnet. Neue Untersuchungen haben dagegen gezeigt, daß die bekannten Erythrinan-Synthesen, ebenso wie die Hydrierung der im Fünfring ungesättigten Erythrinane, stets zu 1,6-cis-verknüpften Strukturen führen<sup>56</sup>).

H. MUELLER von der HAEGEN, Karlsruhe: Zur Synthese substituierter  $\beta$ -Nitrostyrole.

Die bisher aus Nitrobenzaldehyden und Nitromethan dargestellten Di- und Trinitrostyrole können durch Nitrierung des Nitromethan-Adduktes von Benzaldehyd nach Salpetersäure-Abspaltung in guter Ausbeute gewonnen werden. Das Aldol-Addukt I liefert bei der Nitrierung mit rauch. Salpetersäure die Salpetersäureester II und III.



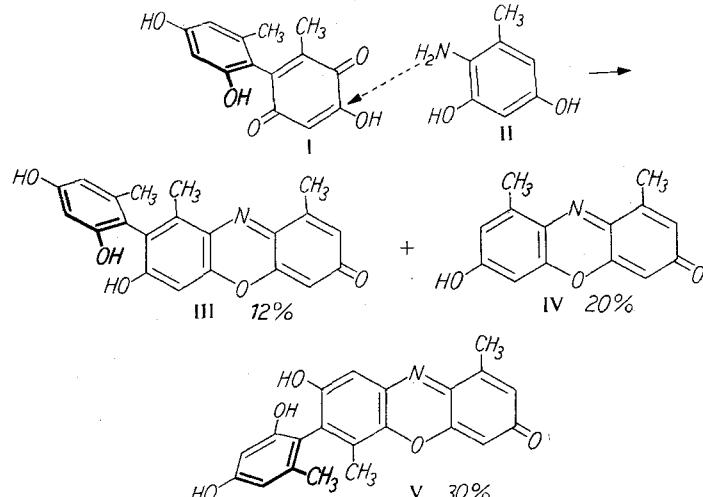
Durch Nitriersäure wird I zum  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -(2,4-dinitrophenyl)-äthynitrat (IV) weiter nitriert:



Beim Erwärmen in polaren Lösungsmitteln verlieren die Nitrate Salpetersäure und gehen in die  $\beta$ -Nitrostyrole über. Saure Verseifung der Ester liefert die freien Phenyl-nitroäthyl-alkohole. Diese spalten bei der Destillation im Vakuum quantitativ in Nitrobenzaldehyde und Nitromethan.

H. MUSSO, Göttingen: Synthese von Orcein- und Lackmusfarbstoffen.

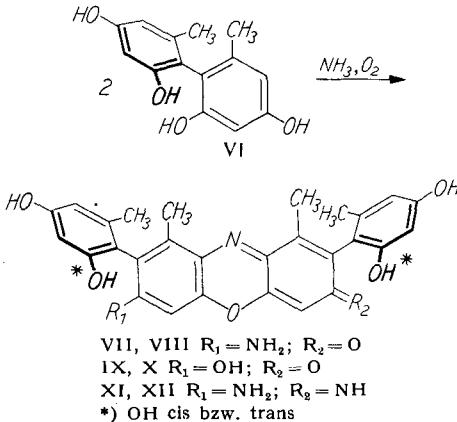
Die Synthese des  $\alpha$ -Hydroxy-orceins (III) gelang auf vier Wegen, am besten nach H. Eecken durch Kondensation des Hydroxychinons I mit Amino-orcein (II) in Eisessig.



<sup>56</sup>) Vgl. A. Mondon u. K. F. Hansen, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 14, 5.

Bei der Reaktion entstanden außerdem durch Oxydation von II mit I 7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) (III) und als Hauptprodukt  $\varphi$ - $\alpha$ -Hydroxy-orcein V. Die Bildung von V zeigt an, daß die Kondensation zwischen Hydroxy-chinonen und o-Aminophenolen mit einer nucleophilen Verdrängung der Hydroxy-Gruppe durch das Amin beginnt. Aus dem zu V führenden Zwischenprodukt entsteht das gewünschte Phenoxazon III dadurch, daß der zuerst „verkehrtherum“ eingetretene Amin-Rest durch eine zweite Moleköl wieder verdrängt wird<sup>57</sup>).

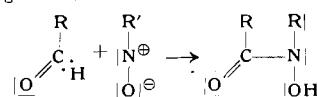
Alle  $\beta$ - und  $\gamma$ -Komponenten des Orceins VII–XII, von denen VII–X auch im Lackmus vorkommen, erhält man nach Versuchen von H. Krämer bei der Oxydation von Tetrahydroxybitolyl VI in wäßrigem Ammoniak mit Luft in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Resorcin oder Dithionit.



Dadurch wird die Konstitutionsermittlung dieser Orcein- und Lackmusfarbstoffe bestätigt.

O. NEUNHOEFFER und EDITH RUSKE, Berlin: Gemeinsame Disproportionierung von Nitroso-Verbindungen und Aldehyden mit Aluminiumalkoholat.

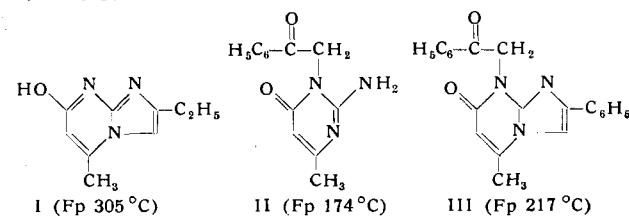
Bei der Disproportionierung der Aldehyde mit Aluminiumalkoholat nach Tischtschenko, die zur Esterbildung führt, wirkt der Katalysator als Hydridionen-Überträger. Vortr. fanden, daß bei der Einwirkung von Al-Alkoholat auf ein äquimolekulares Gemisch von aromatischen Nitroso-Kohlenwasserstoffen und aromatischen oder aliphatischen Aldehyden in guter Ausbeute N-Acyl-hydroxylamine gebildet werden.



Bei dieser Reaktion spielt das Al-Alkoholat die Rolle eines Protonenüberträgers, da bei einem Hydridionen-Mechanismus O-Acyl-hydroxylamin-Verbindungen entstehen müßten. Bei Verwendung von Nitroso-dimethylaminen läßt sich die entspr. Acyl-hydroxylamin-Verbindung nicht fassen; sie wird zur Acylaminoverbindung reduziert. Hier folgt offensichtlich auf die Protonen-Übertragung eine Hydridionen-Übertragung. Aluminiumalkoholat kann demnach sowohl Protonen als auch Hydrid-Ionen übertragen, jedoch geht die Protonen-Übertragung rascher. Daher wird bei dieser gemeinsamen Disproportionierung auch kein Ester gefunden.

T. H. PYL, S. MELDE und H. BEYER, Greifswald: Darstellung und Konstitution einiger Imidazolo-(1',2':1,2)-pyrimidine.

Bei der Umsetzung von  $\omega$ -Brom-acetophenon und seinen im Phenyl-Ring substituierten Derivaten mit 2-Amino-pyrimidinen wurde gefunden, daß die Tendenz zur Bildung der Imidazolo-(1',2':1,2)-pyrimidine weitgehend durch die Substituenten in 4- und 6-Stellung beeinflußt wird. Während die 2-Amino-4-alkyl- bzw. -4,5-dialkyl-pyrimidine einer eindeutig verlaufenden, cyclisierenden Kondensation unterliegen, reagieren 4-Chlor-, 4,6-Dihydroxy-pyrimidine und das 1-Methyl-2-amino-pyrimidon-(6)



<sup>57</sup>) A. Butenandt, E. Bickert u. W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 632, 134 [1960].

nicht mit dem Halogenketon. Bei der Verwendung des 2-Amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidins entstehen je nach den Reaktionsbedingungen drei Umsetzungsprodukte. Es handelt sich um das 4'-Phenyl-imidazolo-(1',2':1,2)-6-methyl-4-hydroxy-pyrimidin (I), das auch durch Kondensation von 2-Amino-4(5)-phenyl-imidazol mit Acetessigester zugänglich ist, das 2-Amino-3-phenacyl-6-methyl-pyrimidon-(4) (II) und das 4'-Phenyl-imidazolo-(1',2':1,2)-3-phenacyl-6-methyl-pyrimidon-(4) (III). I läßt sich mit Phosphoroxychlorid leicht in die 4-Chlor-Verbindung überführen, die beim Behandeln mit Zinkstaub in Wasser das bereits von E. Ochiai<sup>58)</sup> aus 2-Amino-6-methyl-pyrimidin und  $\omega$ -Brom-acetophenon dargestellte 4'-Phenyl-imidazolo-(1',2':1,2)-6-methyl-pyrimidin ergibt.

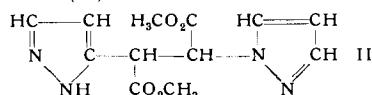
H. REIMLINGER, Brüssel: Über die Darstellung von Bis-pyrazolyl-alkan-Derivaten.

Bei der Addition von Pyrazol an Acetylen-dicarbonsäureester in Äther entsteht der  $\alpha,\alpha'$ -Bispyrazolyl-(3,3')-bernsteinsäureester<sup>59,60)</sup>. Bei dieser Reaktion wird die Stufe des Pyrazolyl-maleinsäureesters durchlaufen. Bei der Reaktion im unpolaren Solvens, in  $\text{CCl}_4$ , erhält man nach 5 Tagen den  $\alpha,\alpha'$ -Bispyrazolyl-(3,3')-bernsteinsäureester in 13-proz. Ausbeute, das Zwischenprodukt, den Pyrazolyl-(3)-maleinsäureester I, in 45-proz. Ausbeute. Mit gleicher Geschwindigkeit läuft die Reaktion unter totalem Lichtabschluß ab. Durch katalytische Hydrierung wird I in den Pyrazolyl-(3)-bernsteinsäureester überführt, welcher ebenfalls aus Maleinsäureester und Pyrazol beim Erwärmen beider Komponenten ohne Solvens auf dem Wasserbad entsteht.

Die Konfiguration von I wurde durch Überführung in das Anhydrid bewiesen. Keine Spur von Fumarsäure konnte isoliert werden. Die Reaktion von Pyrazol mit Acetylen-dicarbonsäureester läuft als nucleophile cis-Addition ab. Die Addition des Pyrazols an Acetylen-dicarbonsäureester bei Alkali-Katalyse verläuft prinzipiell gleich, jedoch tritt die Addition am Stickstoff-Atom des Pyrazols ein. Der erhaltene Bispyrazolyl-(1')-bernsteinsäureester entsteht ebenfalls aus  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-bernsteinsäureester und Pyrazol-Kalium.

Bei der Reaktion von Nitroso-alkyl-acetamiden mit Acetylen-dicarbonsäureester in Äther/Alkohol und Gegenwart von Kaliumcarbonat entstehen je nach den Reaktionsbedingungen in bis zu 93-proz. Ausbeute in einer 4-stufigen „Eintopfreaktion“ die am Pyrazol-stickstoff substituierten  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(dicarbomethoxypyrazolyl)-bernsteinsäureester, bzw. Alkyl-Derivate, deren mögliche Strukturen Vortr. diskutierte.

Pyrazol addiert sich bei Alkali-Katalyse an Pyrazolyl-(3)-maleinsäureester und bildet den  $\alpha$ -Pyrazolyl-(3)- $\alpha$ -pyrazolyl-(1)-bernsteinsäureester (II).



H. REMBOLD und H. J. SCHRAMM, München: Untersuchungen über die Kondensation von 4-Amino-pyrimidinen mit Aldosen.

Bei Untersuchungen über die biologische Bedeutung von Pteridinen, die (wie z. B. das Biopterin) in 6-Stellung einen Polyhydroxy-alkyl-Rest tragen<sup>61)</sup>, wurde die Reaktionsfähigkeit von 4-Amino-pyrimidinen mit Zuckern untersucht. Die zu erwartenden Glykoside sind als mögliche Zwischenprodukte einer gerichteten Pteridin-Synthese und als Modelle von Intermediärprodukten des Pteridin-Stoffwechsels von Interesse.

Im 2,4-Diamino-6-hydroxy-pyrimidin ( $R = H$ ,  $R' = H$ ) ist die Basizität des C-Atoms 5 so weit erhöht, daß bei der Kondensation mit D-Glucose in saurem Milieu in glatter Reaktion (Ausbeute ca. 60 %) das entspr. C-Alkylierungsprodukt (I,  $R = D$ -Glucosyl,  $R' = H$ ) entsteht. Bei Kondensation in wäßrigem Alkohol erhält man in entspr. Rohausbeute ein Gemisch von I und 4-Aminoglucosid ( $R = H$ ,  $R' = D$ -Glucosyl). Letzteres lagert sich schon in festem Zustand langsam in I um. Im Gegensatz zur D-Glucose reagieren D-Galaktose und D-Ribose in sehr guter Ausbeute (80 bis 90 %) praktisch ausschließlich zum 4-Glykosylamino-pyrimidin ( $R = H$ ,  $R' = D$ -Galaktosyl bzw. D-Ribosyl). Die Glykoside zeigen keine Amadori-Umlagerung, was aus der geringen Basizität der

<sup>58)</sup> J. pharmac. Soc. Japan 59, 18 [1939].

<sup>59)</sup> O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 498, 1 [1932].

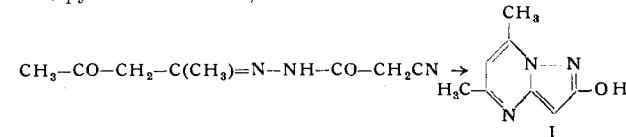
<sup>60)</sup> H. Reimlinger, Chem. Ber. 92, 970 [1959].

<sup>61)</sup> H. Rembold, Angew. Chem. 72, 46 [1960]; H. Rembold u. G. Hanner, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 319, 213 [1960].

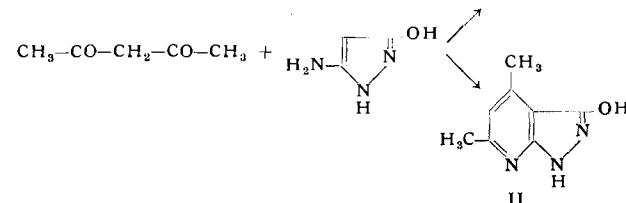
4-Amino-Gruppe erklärbar ist. 2,4,6-Triamino-pyrimidin, 2,4-Diamino-6-methoxy-pyrimidin, Uracil, 4-Amino-uracil und 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin-azomethinacbonsäure-(5)-äthylester liefern bei der Kondensation mit Glucose in wäßrigem Alkohol keine faßbaren Reaktionsprodukte.

W. RIEDL und E. U. KÖCHER, Frankfurt/M.: Über Synthesen und Reaktionen von Pyrazolo-pyrimidinen.

Aus den Mono-cyanacetyl-hydrazenen von 1,3-Diketonen wurden mit wäßrigem Alkali glatt unter zweifacher Cyclisierung Pyrazolo-pyrimidine erhalten, z. B. I.



Es zeigte sich, daß auch die unmittelbare Einwirkung von Diketonen auf Cyanacet-hydrazen zu einer Verbindung dieser Körperlasse führen kann. Eine andere Synthesemöglichkeit ist die Umsetzung von 1,3-Diketonen mit Aminopyrazol, welche durch Wahl des Reaktionsmilieus in die eine oder andere Richtung gelehrt werden kann.



Die Struktur der isomeren Verbindungen II wurde bewiesen. Verbindungen des Typs I sind sehr beständig, der Azokupplung, Nitrierung und Nitrosierung aber sehr leicht zugänglich. Die beständige Nitroso-Verbindung liefert mit Phenylhydrazinen unter Stickstoff-Abspaltung einen Farbstoff mit Indikatoreigenschaften. Die gleiche Verbindung entsteht ohne weiteres aus der entspr. Amino-Verbindung allein, welche durch Reduktion der Nitroso-Verbindung leicht zugänglich ist.

Fast alle genannten Verbindungen bilden mit Schwermetallen beständige Komplexe.

W. RIEDL, Weihenstephan b. München: Zur Konstitution des Xanthohumols<sup>62)</sup>.

W. SACHSENMAIER, Heidelberg: Wirkung von Ozon auf Proteine, Nucleinsäuren, deren Bausteine und auf lebende Zellen.

Eine Suspension lebender Ascites-Tumorzellen zeigt ein UV-Absorptionsspektrum, das durch den Protein-, besonders aber durch den Nucleinsäure-Gehalt der Zellen bedingt ist. Durch  $O_3$ -Einwirkung *in vitro* wird das Maximum bei 260  $\mu\text{m}$  zunächst verstärkt und anschließend abgeschrägt. Die anfängliche, physikalisch deutbare Extinktionszunahme spricht für eine primäre Schädigung der Zellmembran. Die Abnahme ist auf eine Reaktion des  $O_3$  mit aromatischen und ungesättigten Bausteinen der Proteine und Nucleinsäuren zurückzuführen und ist auch bei der Ozonisierung reiner Protein- bzw. Nucleinsäure-Lösungen zu beobachten. Adenylsäure ist im Gegensatz zu den übrigen Nucleotiden im sauren pH-Bereich gegen Ozon sehr stabil. Nucleinsäuren werden vorwiegend im alkalischen pH-Bereich durch Ozon unter Spaltung der P-Ester-Bindung depolymerisiert. Auch einfache organische P-Ester werden gespalten, Pyrophosphat hingegen nicht. Die organische Ester-Komponente wird hierbei unter Säurebildung oxydiert. Die pH-abhängigen  $O_3$ -Wirkungen wurden auf den ( $\text{OH}^-$ )-katalysierten Zerfall des  $O_3$  zu  $\text{HO}^+$  bzw.  $\text{HO}_2^+$ -Radikalen zurückgeführt und mit der indirekten strahlenchemischen Wirkung in Beziehung gesetzt.

G. P. SCHIEMENZ, Göttingen: Die Reaktion von 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd (I) mit Cyanessigsäure.

I gab mit einem Mol Cyanessigsäure in Pyridin und 40 Mol-% Piperidin 3,4,5-Trimethoxy-zimtsäurenitril (III). Bei nur 7 Mol-% Piperidin ließen sich die *cis-trans*-isomeren 3,4,5-Trimethoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäuren (IIa, IIb) fassen. Da Benzyliden-malonsäure unter Eliminierung der *cis*-Carboxyl-Gruppe decarboxyliert, ist die sehr stabile IIa als die *cis*-Cyan-trans-Säure, die leicht decarboxylierende IIb als die *trans*-Cyan-*cis*-Säure anzusprechen. Der Grund für die verschiedene Decarboxylierungsneigung dürfte in der Aufhebung sterischer Hinderung nur bei *cis*-Decarboxylierung liegen.

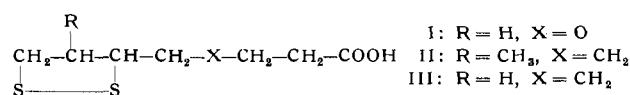
<sup>62)</sup> Vgl. Chem. Ber. 93, 309, 312 [1960].

IIa und IIb standen bei den Reaktionsbedingungen im Gleichgewicht (basische Katalyse). IIb wurde auch durch Spuren Säure in IIa übergeführt.

Mit zwei Mol Cyanessigsäure gab I  $\beta$ -(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-glutarsäure-dinitril (IV), das in das Di- und Monoamid, die Dicarbonsäure, deren cyclisches Anhydrid und den Dimethylester übergeführt wurde. Der zu IV führende Angriff der zweiten Cyanessigsäure-Molekel erfolgte an der Cyansäure und nicht an III. Zum Beweis der trans-Konfiguration von III wurde aus 3,4,5-Trimethoxy-trans-zimtsäure über deren gemischtes Anhydrid mit Äthylkohlsäure das Amid und hieraus mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin 3,4,5-Trimethoxy-trans-zimtsäurenitril synthetisiert, das mit III identisch war.

ULRICH SCHMIDT, H. ALPES und P. GRAFEN, Freiburg i. Br.: Versuche zur Konstitutionsspezifität der  $\alpha$ -Liponsäure (vorgetr. von Ulrich Schmidt).

Die cyclischen Disulfide I und II wurden hergestellt. Sie besitzen die beiden charakteristischen Konstitutionseigentümlichkeiten der  $\alpha$ -Liponsäure (III): 1. Ein fünfgliedriger Disulfid-Ring. 2. Den annähernd vier Methylen-Gruppen betragenden Abstand der Carboxyl-Gruppe vom Dithiolan-Ring.



Das Absorptionsmaximum von II (wahrscheinlich die cis-Form) ist gegenüber dem der 3- und 3,5-substituierten Dithiolane (330  $\mu\text{m}$ ) um 20  $\mu\text{m}$  nach Rot verschoben. (Erhöhung der Ringspannung durch sterische Hinderung.)

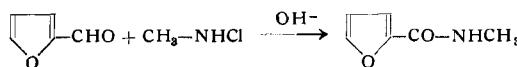
H. W. Goedde hat mit einem der Vortr. I und II an der  $\alpha$ -Liponsäure-Dehydrogenase nach der Methode von V. Massey<sup>63)</sup> mit DPNH als Wasserstoff-Donator photometrisch untersucht. Dabei zeigten I und I-Amid starke Liponsäure-Wirkung ( $K_m = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_m^{\text{I-Amid}} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ ) und II Liponsäure-Antagonismus (Michaelis-Konstante des Hemmstoffs =  $11,5 \cdot 10^{-3}$ ).

ULRICH SCHMIDT und P. GRAFEN, Freiburg/Br.: Aldehydsäuren durch Ozon-Spaltung cyclischer Vinyläther (vorgetr. von P. Grafen).

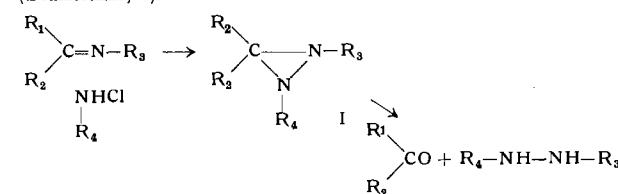
Adipinaldehyd-säureester-acetal, Pimelinaldehyd-säureester-acetal und Korkaldehyd-säureester-acetal wurden gewonnen durch Ozonisierung, Hydrierung und Acetalisierung aus den leicht zugänglichen Cyclohexenyl-, Cycloheptenyl- und Cyclooctenyläthern. Die Ausbeuten dieser Reaktionsfolgen ohne Isolierung der Zwischenprodukte betragen 65 %. Die Acetale der Aldehydsäuren lassen sich mit  $\text{LiAlH}_4$  in ausgezeichneter Ausbeute zu den Acetalen der  $\omega$ -Hydroxy-aldehyde reduzieren. Aus  $\omega$ -Hydroxy-octanaldehyd und Malonsäure bildet sich 10-Hydroxy-decensäure, ein Inhaltsstoff des Weiselsaftes und des *gelée royal*.

ERNST SCHMITZ, Berlin-Adlershof: Umsetzungen mit N-Halogen-aminen.

N-Chlor-alkylamine reagieren mit Aldehyden unter Bildung alkylierter Säureamide, z.B.:



Chloramin und Alkyl-chloramine addieren sich unter HCl-Abspaltung an Schiffsche Basen; es entstehen dabei Isohydrazone (Diaziridine, I).



Die Reaktion ist bei aliphatischen Schiffschen Basen allgemein anwendbar. Verwendet wurden Schiffsche Basen aus Aldehyden, Aceton oder Cyclohexanon. Saure Hydrolyse der Diaziridine führt zu Mono- bzw. N,N'-Dialkyl-hydrazinen. Die Gewinnung der Hydrazine aus Aminen und Alkyl-chloraminen auf dem Umweg über die Diaziridine stellt die lange gesuchte Verallgemeinerung der Raschigischen Hydrazin-Synthese dar.

Die N-Dibrom-Verbindungen geeigneter primärer Amine erleiden beim Belichten in konz. Schwefelsäure zweifache intramolekulare Bromierung. Durch doppelten Pyrrolidin-Ringschluß entstehen bicyclische Basen. Aus N-Dibrom-4-aminoheptan erhält man Pyrrolizidin (II), aus N-Dibrom-3-aminomethyl-pentan Endomethylen-piperidin (III, Ausb. 50 %).

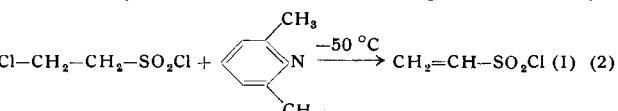
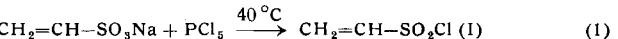
A. SCHÖBERL, Hannover: Über die Aminolyse von Di- und Poly-thioglykoliden.

Ammoniak oder Amine spalten die empfindlichen Thioester-Bindungen in Di- und Poly-thioglykoliden leicht auf. Beim Arbeiten in organischen Lösungsmitteln findet reine Aminolyse statt. Es wurden so mit Dithioglykolid in Benzol mit Ammoniak, Anilin, Benzylamin, Cyclohexylamin, Glycinäthylester und Piperidin die entsprechenden, leicht autoxydablen Thioglykolsäureamide hergestellt. Phenylhydrazin ergibt ein Hydrazid. Bemerkenswerterweise lassen sich die Thioester auch in wässriger Lösung aminolytisch spalten, wobei es auf das Verhältnis von Aminolyse zu Hydrolyse ankommt. Es wurden besonders die Umsetzungen mit Aminosäuren studiert, um in sie Mercaptoacetyl-Gruppen einzuführen. Glycin reagierte am besten bei 0 °C und pH-Werten von 9,4–9,6 mit Polythioglykoliden. Alanin, Valin, Serin und Glutaminsäure reagierten schlechter und es trat in Pufferlösungen bevorzugt Hydrolyse ein. Lysin reagierte wiederum glatt vor allem mit der ε-ständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Neben ε-Thioglykolylysin konnten hier als Nebenprodukte α,ε-Dithioglykolylysin und α-Thioglykolylysin abgetrennt werden. Cystein setzte sich ebenfalls sehr rasch zum N-Thioglykolylystein um. In Gegenwart von Silbernitrat verliefen solche Aminolysen besonders günstig.

ROLF C. SCHULZ und H. SCHLESMANN, Mainz: Monomere und polymere Vinylsulfosäure-Derivate.

N-substituierte Polyvinyl-sulfosäureamide sind nach zwei Verfahren zugänglich: a) Polymerisation von Vinyl-sulfochlorid<sup>64)</sup> oder Vinyl-sulfofluorid<sup>65)</sup> und Umsetzung der polymeren Vinylsulfohalogenide mit Aminen; b) Synthese monomerer Vinylsulfosäureamide und anschließende Polymerisation.

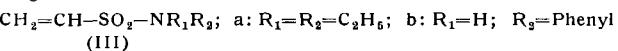
Vinyl-sulfochlorid (I) wurde nach (1) oder (2) gewonnen.



I:  $K_{p1} = 28-30^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4686$

Vinyl-sulfofluorid (II) wird aus  $\beta$ -Chloräthan-sulfofluorid und Alkalifluorid hergestellt<sup>66)</sup>. II:  $K_{p740} = 118-119^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,3822$ . II wurde in benzolischer Lösung durch Bestrahlung mit UV-Licht in Anwesenheit von Azodiisobuttersäurenitril bei 30 °C polymerisiert. II kann in Substanz oder in benzolischer Lösung ebenfalls mit Azodiisobuttersäurenitril oder mit anderen aliphatischen Azoverbindungen polymerisiert werden. Die Polyvinyl-sulfohalogenide wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Ammoniak, aliphatischen und aromatischen Aminen umgesetzt.

Nur unter besonders milden Bedingungen konnten IIIa und b hergestellt werden.



Diese Monomeren lassen sich zwar mit Styrol copolymerisieren, bilden aber mit Radikal-Ketten-Katalysatoren keine Homopolymerisate. IIIa kann mit Phenyllithium in Toluol bei  $-50^\circ\text{C}$  polymerisiert werden. Die Eigenschaften des Polymeren entsprechen dem Umsetzungsprodukt von Polyvinyl-sulfofluorid mit Diäthylamin.

H. R. SCHÜTTE, Halle/Saale: Neuere Untersuchungen über Rinderleberkatalase.

Nachdem gezeigt worden ist, daß die SH-Gruppen der Rinderleberkatalase keine Bedeutung für die Enzymaktivität besitzen<sup>67)</sup>, wurde die Abhängigkeit der Zahl der SH-Gruppen und der Kata-

<sup>64)</sup> W. Kern, R. C. Schulz u. W. Schefer, Angew. Chem. 69, 153 [1957].

<sup>65)</sup> W. Kern, R. C. Schulz u. H. Schlesmann, Makromolekulare Chem., im Druck.

<sup>66)</sup> DBP. 952803, DBP. 1002323 Farbwerke Hoechst, O. Scherer u. F. Schächer.

<sup>67)</sup> H. R. Schütte u. H. Nürnberger, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 315, 13 [1959].



aromatischen Charakter herangezogen. Eine genaue Untersuchung dieser Farbreaktion an über 2000 Vertretern der verschiedenen Stoffklassen hat folgende Zusammenhänge zwischen Färbung und Konstitution aufgezeigt:

- A: Gesättigte Cycloaliphäten → gelb. — Substituenten bleiben ohne Einfluß, Doppelbindungen bringen Farbvertiefung.
- B: Aliphatische Kohlenwasserstoffe (gesätt. u. ungesätt.) → gelb. — Aufhellung nach hellgelb: Anhydrid < Aldehyde < Ketone < Säurechloride < Säureamide < Carbonsäuren < Äther < Nitro-Verbindungen. — Farbvertiefung nach orange: sek. Alkoh. < tert. Alkoh. < sek. Amine < tert. Amine < Nitrile < Ester < Kettenverlängerung < Kettenverzweigung.
- C: Aromatische Kohlenwasserstoffe → rot. — Aufhellung nach gelb: Amine < Alkohole < Aldehyde < Ketone < Carbonsäuren < Nitroverb. < Nitroverb. Farbvertiefung nach dunkelrot: Nitrile < Chloride < Bromide < Jodide < Alkylgruppe < Arylgruppe.
- D: Kondensiert-aromat. Kohlenwasserstoffe → grün. Unverändert: Carbonsäuren, Amine, Alkylamine, Nitrile. Aufhellung nach gelb: Phenolester < Phenoläther < Chinone < Ungesätt. Verb. < Nitro-Verb. < Nitroso-Verb. Farbvertiefung nach blau: Hydroxyl < Halogen.
- E: Heterocyclen sowie Verb. mit mehreren aromatischen Kernen liefern verschiedene charakteristische Färbungen.

In Verbindung mit einigen physikalisch-chemischen Eigenschaften eignet sich diese Farbreaktion gut zur Klassifizierung organischer Verbindungen. Dabei hatte sich eine übersichtliche neue Systematik bewährt. — Jede Substanzklasse erhält eine Kennzahl, in die die Eigenschaften verschlüsselt werden, z. B.

A	B	C	D	
111/	110/	40//	101/	111/110/70//301 = aromat. gesättigter
abc	abc	ab	abc	Kohlenwasserstoff

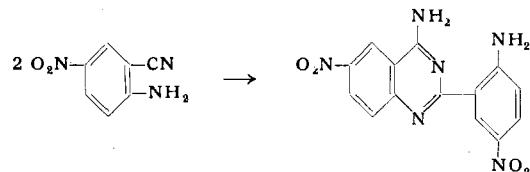
aliph. ges. K. W.

Dabei bedeuten die Ziffern auf Stelle: Aa → Elementarzusammensetzung, b → Flüchtigkeit, c → Löslichkeit in Wasser und Äther, Ba → Säure-Base-Phenol-Neutralstoff-Salz, b → gesättigt, ungesättigt, c → Verhalten gegen  $\text{FeCl}_3$  und Phenylhydrazin, Ca,b → Anfärbung von  $\text{AlCl}_3$  in Chloroform, Da → aliphat, aromat. heterocycl. usw., b,c → Untergruppe z. B. Säure, Nitroverb. u. a.

Mit Hilfe der aus den experimentellen Ergebnissen abgeleiteten Kennzahl läßt sich leicht die zugehörige Stoffklasse aus einer Tabelle ablesen.

E. C. TAYLOR, Princeton, New Jersey (USA): Eine neue Pyrimidin-Synthese aus o-Amino-nitrilen.

2-Amino-5-nitrobenzonitril dimerisiert leicht in alkoholischen Ammoniak bei 180 °C zu 2-(2-Amino-5-nitrophenyl)-4-amino-6-nitrochinazolin. Die Struktur der dimeren Verbindung wurde durch Umwandlung in 2-(3-Nitrophenyl)-6-nitro-4-(3H)-chinazolone und 2-(2-Amino-5-nitrophenyl)-6-nitro-4-(3H)-chinazolone bestätigt.



Nimmt man andere Nitrile als Reaktionspartner, so können o-Aminonitrile, gleichfalls in guten Ausbeuten, in 2-substituierte 4-Amino-chinazoline überführt werden.

In ihrer präparativen Anwendung wird die Reaktion begrenzt durch die  $\pi$ -elektronenarmen Heterocyclen (z. B. Pyrazine und Pyridine), da die o-Aminonitrile unter den Reaktionsbedingungen leicht dimerisieren. Die Reaktion ist jedoch allgemein verwendbar zur Herstellung von komplizierten 4-Amino-pyrimidinen, falls man die  $\pi$ -elektronenreichen Heterocyclen (z. B. Pyrazole und Imidazole) als Ausgangsstoffe nimmt.

H. G. VIEHE, Brüssel: Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter cis-Struktur.

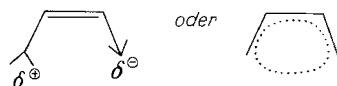
Nach Theorie und Erfahrungen ist im allgemeinen bei cis-trans-Isomeren die trans-Form die stabilere. Als bekannteste Ausnahme galt bisher das Dichlor-äthylen, dessen cis-Form im Gleichgewicht bis zu 300 °C vorwiegt und demnach energieärmer ist als die trans-Form. Die Darstellung der 1-Fluor-2-halogen-äthylen und deren Gleichgewichtsmessungen bis zu 300 °C weisen nun auch hier die cis-Strukturen als energieärmer aus. Außerdem liefert ihre Bildung aus 1-Fluor-1,2,2-trihalogen-äthan mit Zink vorwiegend die cis-Isomeren.

Beim 1-Fluor-2-chloräthylen konnte die nachträgliche Isomerisierung ausgeschlossen werden. Unter der (wohlberechtigten) Annahme einer trans-Halogenabspaltung mit Zink würde das — zumindest unter den angewendeten Reaktionsbedingungen im Reaktionsakt — eine ebenfalls bevorzugte „syn“-Konstellation anzeigen.

Nach einer Literaturübersicht scheinen auch bei folgenden Verbindungen die cis-Formen stabiler zu sein: 1-Brom-propen-(1), Penten-(3)-in-(1), Decen-(3)-in-(1), Difluor-diazin und Crotynitril. Selbst bei allen o,o'-Dihalogenbiphenylen haben im Gaszustand die Halogenatome statt einer größtmöglichen Entfernung zu einer quasi-anti-Form eine größtmögliche Annäherung zu einem Abstand erreicht, der etwa den Van-der-Waals-Radien entspricht.

Wenn auch noch nicht klar zu ersehen ist, wie weit Elektronen-austauschkräfte und Polaritätsverhältnisse die cis-Form begünstigen, so kann man doch als Arbeitshypothese folgende Regel formulieren, die mit den Ergebnissen in Einklang steht:

Bei geometrischen Isomeren, deren Substituenten ein Elektronen-donor- und -acceptorpaar bilden können, ist die cis-Form offenbar immer die stabilere, wenn nicht die Substituenten durch besondere Raumbeanspruchung gekennzeichnet sind. Formelmäßig veranschaulicht:



H.-W. WANZLICK, Berlin-Charlottenburg: Synthesen mit naszierenden Chinonen.

Am Zustandekommen der charakteristischen  $\beta$ -Tetralon-Farbreaktion ist intermediär entstehendes  $\beta$ -Naphthochinon zentral beteiligt<sup>72</sup>); Michael-Addition von  $\beta$ -Tetralon an das „naszierende“ Chinon führt zum Farbstoffmolekül. Diese Erkenntnis gab den Anstoß zu Untersuchungen, von denen drei mitgeteilt wurden. Das den geschilderten Synthesen gemeinsame Prinzip ist dieses: Man dehydriert Brenzcatechin (oder einen anderen Chinon-Bildner) in Gegenwart eines nucleophilen Partners; das gewünschte Reaktionsprodukt entsteht durch Michael-Addition dieses Partners an das naszierende Chinon. Die Umsetzungen verlaufen unter milden Bedingungen, in Wasser, bei Raumtemperatur und in der Nähe des Neutralpunktes. — Aus Brenzcatechin, Thioharnstoff und Kaliumhexacyanoferrat(III) erhält man in über 90-proz. Ausbeute 3,4-Dihydroxy-phenylisothioharnstoff. Ersatz des Thioharnstoffs durch Natriumnitrit führt zum (isomerenfreien) 4-Nitro-brenzcatechin. Die Synthese des Gerbstoffbausteins Brevifolin<sup>73, 74</sup> bildet das dritte Beispiel.

Mit dem Hinweis auf die Arbeit von O. Hinsberg und A. Himmelschein<sup>75</sup>) wird gezeigt, daß das verwendete Syntheseprinzip lange bekannt ist.

F. WEYGAND, H. DANIEL und A. SCHROLL, München: Überführung von Alkylhalogeniden ( $R, R'CH-X$ ) in homologe Olefine ( $RR'C=CH_2$ ).

Trimethylammonium-methylid wird nach Wittig in Äther hergestellt. Es wird zusammen mit nichtumgesetztem quartärem Salz unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert. Aus dem Salzgemisch wird der Ylid-Lithiumhalogenid-Komplex durch Lösen in absolut. sauerstoff-freiem Tetrahydrofuran abgetrennt. Durch Umsetzung des Ylids mit einem Alkylhalogenid bildet sich ein quartäres Ammoniumsalz, das beim anschließenden Hofmann-Abbau das Olefin liefert. Die Reaktion wurde auf verschiedene Halogen-Verbindungen ausgedehnt.

G. WILKE, Mülheim/Ruhr: Neues über cyclische Butadien-Oligomere.

Es wird vermutet, daß die Synthese des Cyclododecatriens (1,5,9)<sup>76</sup>) aus Butadien mit Hilfe bestimmter Ziegler-Katalysatoren über drei Reaktionsstufen läuft: 1. Bildung eines  $\pi$ -Elektronenkomplexes der Butadien-Moleküle am Übergangsmetall des Katalysators. 2. C—C-Verknüpfung der vororientierten Butadien-Moleküle unter Ringschluß. 3. Ablösung des Cyclododecatriens bzw. Verdrängung durch neu hinzutretende Butadien-Moleküle.

Die Ergebnisse folgender Untersuchungen stützen diese Vorstellung:

Wie bekannt<sup>77</sup>), entsteht aus einem typischen chrom-haltigen Cyclisierungskatalysator und Butin-(2) das Dihexamethyl-benzol-

<sup>72</sup>) H.-W. Wanzlick, M. Lehmann-Horchler u. S. Mohrmann, Chem. Ber. 90, 2521 [1957].

<sup>73</sup>) O. Th. Schmidt u. K. Bernauer, Liebigs Ann. Chem. 588, 211 [1954]; 591, 153 [1954].

<sup>74</sup>) H.-W. Wanzlick, Chem. Ber. 92, 3006 [1959].

<sup>75</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2023 [1896].

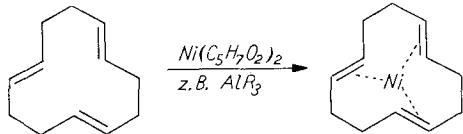
<sup>76</sup>) G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 [1957].

<sup>77</sup>) G. Wilke u. M. Kröner, ebenda 71, 574 [1959].

chrom. Der Vorgang ist offenbar der Bildung des Cyclododecatriens ähnlich und zeigt, daß das Übergangsmetall des Katalysators tatsächlich zur Bildung von  $\pi$ -Elektronenkomplexen befähigt ist.

Versuche, durch Umsatz dieses Chrom-Katalysators mit all-trans-Cyclododecatrien unmittelbar einen Komplex zu synthetisieren, der als Zwischenstufe der Butadien-Trimerisation angesehen werden könnte, führten bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es wurde jedoch gefunden, daß auch das Nickel in bestimmten Kombinationen sehr wirksame Katalysatoren für die Synthese des all-trans-Cyclododecatriens liefert. Es schien daher gerechtfertigt, auch beim Nickel nach einer derartigen Zwischenstufe zu suchen.

Mit diesem Ziel wurde Nickel-acetylacetonat in Gegenwart von all-trans-Cyclododecatrien in Äther mit metallorganischen Verbindungen umgesetzt. Es ließ sich eine im Hochvakuum sublimierbare, aus Äther in feinen tiefroten Nadelchen kristallisierende, extrem luftempfindliche Verbindung  $C_{12}H_{18}Ni$  isolieren, deren Massenspektrum die Molekulmassen 220 und 222 zeigt. Diese stimmen mit  $C_{12}H_{18}Ni$  überein, da Nickel hauptsächlich als  $^{68}Ni$  und  $^{69}Ni$  vorkommt. Schüttelt man eine ätherische Lösung der Verbindung mit Wasserstoff, so entsteht unter Selbsthydrierung neben metallischem Nickel Cyclododecan. Bei 140–150 °C zersetzt sich die rote Verbindung schnell unter Abscheidung eines Metallspiegels. Gleichzeitig wird Cyclododecatrien frei. Es handelt sich demnach um ein all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)-zentro-nickel(O):



Unter Anteiligwerden von 6  $\pi$ -Elektronen der drei Doppelbindungen kann das Nickel(O) hier maximal eine 16er Elektronenschale erreichen. Möglicherweise liegt eine trigonal planare Form eines Nickel(O)-Komplexes vor. Formal steht dieser Komplex in Beziehung zu dem zusammen mit R. Köster<sup>78)</sup> synthetisierten Perhydro-9b-borphenalen.

Nimmt man an, daß das Cyclododecatrien-nickel(O) als Zwischenstufe bei der Synthese des Cyclododecatriens auftritt, so sollte es Verdrängungsreaktionen mit anderen Olefinen, bes. mit Butadien zugänglich sein. In diesem Sinne entstehen beim Umsatz mit Cyclooctadien-(1.5) in Äther gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $(C_8H_{12})_2Ni$ , die ebenfalls im Hochvakuum flüchtig sind. Bei der Hydrierung werden neben metallischem Nickel theoretische Mengen an Cyclooctan gebildet. Die Verdrängungsreaktion führt demnach zum Dicyclooctadien-(1.5)-nickel(O).



Voraussichtlich ist die Umsetzung mit einem Übergang des Nickels von einer 16er auf eine 18er Elektronenschale verbunden und daher stark begünstigt, dennoch scheint die Reaktion bedingt reversibel zu sein. Die Strukturformel zeigt eine tetragonale planare Anordnung der Liganden, jedoch ist auch eine tetraedrische Form denkbar.

Die analoge Umsetzung mit Cyclooctatetraen verläuft über eine ebenfalls gelbe Zwischenstufe, die möglicherweise das Dicyclooctatetraen-nickel(O) darstellt, und führt zu schwarzen, metallisch glänzenden Kristallen der Zusammensetzung  $C_8H_8Ni$ . Sie sind im Hochvakuum nicht unzersetzbar, sublimierbar, in Benzol mit tiefroter Farbe wenig löslich. Die Hydrierung liefert metallisches Nickel und die entsprechende Menge Cyclooctan. Es liegt ein Cyclooctatetraen-nickel(O) bisher noch unbekannten Molekulargewichtes vor, das u. U. polymer ist.



Schließlich wurde Butadien in die Verdrängungsreaktion eingesetzt; es entsteht eine orange, im Hochvakuum leicht flüchtige neue Nickel-Verbindung, die noch nicht rein isoliert werden konnte.

H. G. ZACHAU und W. KARAU, München: Reaktionsfähige Aminosäureester als Modelle der Aminoacyl-Ribonucleinsäure<sup>79)</sup>.

In der Protein-Biosynthese treten als Zwischenprodukte energiereiche ( $\Delta F = -7$  bis  $-8$  kcal) und reaktionsfähige Ester der Aminosäuren mit dem Ribose-Anteil eines Adenosins der löslichen Ribonucleinsäure (RNA) auf. Der Valin-RNA-Ester wird bei  $pH = 9,8$  und  $30^\circ C$  in 29 min zur Hälfte verseift. — Als Modellsubstanzen

<sup>78)</sup> Angew. Chem. 69, 684 [1957].

<sup>79)</sup> Chem. Ber. [1960], im Druck.

wurden die Valinester des Adenosins, Inosins, Guanosins, Uridins, Cytidins und der entspr. 5'-Nucleotide (Veresterung teilweise in 3'-Stellung) sowie die Valin-, Glycin- und Essigsäureester des Cyclopentanols, Tetrahydrofuranols-3, der cis- und trans-Cyclopentandiole-(1.2) und -Tetrahydrofuranole-(3.4) hergestellt. Auf Grund kinetischer Versuche mit diesen Substanzen wurde die hohe Reaktionsfähigkeit der Aminoacyl-RNA-Ester, die über 1000-mal schneller mit Hydroxylamin reagieren als die entspr. Cyclopentanolester, auf Strukturelemente der Ribose zurückgeführt, nämlich vor allem auf die zur Esterbindung benachbarte cis-ständige Hydroxyl-Gruppe und den Sauerstoff des Tetrahydrofuran-Ringes, die einen induktiven Effekt ausüben. Die Beteiligung intramolekularer Wasserstoff-Brücken wurde bei den trans-Dioletern IR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht.

ERICH ZIEGLER, Graz: Über die konstitutionellen Beziehungen zwischen Polypyrono-Verbindungen und „der roten Kohle“.

Aus 4-Hydroxy-cumarin und Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenyl)-ester entsteht nach Abspalten des Benzyl-Restes mit Hilfe von  $AlCl_3$  4'-Hydroxy-(1,2-pyrono-5',6':3,4-cumarin), welches auch direkt aus 4-Hydroxy-cumarin und  $C_6O_2$  (Kohlen-suboxyd) erhalten werden kann. Durch mehrmalige Wiederholung des skizzierten Zweistufenprozesses gelangt man schließlich zu orangefarbten Polypyrono-Verbindungen vom Typ I. An Stelle des 4-Hydroxy-cumarins können als „Substrat“ auch Cyclohexanon, Tetrahydrochinolin,  $\alpha$ -Amino-pyridin u. a. m. dienen.

Es wird vermutet, daß die „rote Kohle“ gleichfalls Polypyrono-Struktur besitzt und durch Poly-Addition von  $C_6O_2$  an Malonsäure gebildet wird.

W. ZILLIG, München: Zusammensetzung und Struktur der Ribosomen aus *Escherichia coli* und ihre Rolle in der Protein-Biosynthese (mit H. D. Horn und W. Krone).

Ribosomen aus *E. coli* katalysieren einen von Faktoren aus dem ribosomen-freien Überstand unabhängigen Transfer von Aminoacyl-Resten aus aminoacylierter löslicher Ribonucleinsäure in peptidartiger Bindung in lösliches Protein. Die Ribosomen enthalten etwa 55 Gew.-% hochmolekulare RNS, die in Untereinheiten zerlegt werden kann, etwa 40 % Protein und etwa 5 % niedermolekulare Anteile, hauptsächlich Putrescin und Cadaverin, die zum Teil in einem an die RNS gebundenen Komplex mit Aminosäuren vorliegen. Das Protein läßt sich nach Spaltung der RNS durch eine in den Partikeln enthaltene Ribonuclease in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat in einen unlöslichen (ca. 90 %) und einem löslichen, die Ribonuclease enthaltenden Anteil (ca. 10 %) zerlegen. Der unlösliche Anteil besteht zu  $1/6$  aus basischen, zu  $1/6$  aus sauren, vollständig amidierten und zu  $2/3$  aus neutralen Aminosäuren; Cystin und Cystein wurden nicht nachgewiesen. Das Molekulargewicht beträgt etwa 6000. Amino-Endgruppen konnten nur in Spuren als Dinitrophenyl-Derivate nachgewiesen werden (Ala, Ser, Val). Als einzige Carboxyl-Endgruppe wurde nach Hydrazinolyse Prolin gefunden. Die Vielzahl der tryptischen Spaltprodukte weist auf molekulare Heterogenität des Materials. Die Anwesenheit von sauren und neutralen Peptidasen und von Enzymen, die Lysin und Arginin in Cadaverin bzw. Putrescin umwandeln, wurde demonstriert. Die Partikeln sind also komplexer Natur.

R. ZIMMERMANN, Wiesbaden-Biebrich: Über eine einfache Darstellung von Pyrimidin-Derivaten.

Bei Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen mit Thioharnstoff in Gegenwart von Alkali-Alkoholaten entstehen in 4- und 6-Stellung substituierte 2-Thiono-4-hydroxy-hexahydropyrimidine<sup>80)</sup>. Als Nebenprodukte bilden sich unter Abspaltung von 1 Mol Wasser Derivate des 2-Thiono-tetrahydropyrimidins. Harnstoff reagiert derart nicht mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen, läßt sich jedoch durch Erhitzen in Xylo z. B. mit Mesityloxid zu dem 2-Oxo-4,6,6-trimethyl-tetrahydropyrimidin<sup>81)</sup> umsetzen.

Aus  $\alpha$ -verzweigten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen wurden mit Thioharnstoff in 4-, 5- und 6-Stellung substituierte Derivate des 2-Thiono-tetrahydro-pyrimidins erhalten. Auch N-substituierte Thioharnstoffe reagieren mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen — wenn auch in schlechterer Ausbeute — zu 2-Thiono-pyrimidin-Derivaten. Dabei wurden abhängig von den benutzten N-substituierten Thioharnstoffen bzw. den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen, 2-Thiono-4-

<sup>80)</sup> Angew. Chem. 72, 78 [1960].

<sup>81)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2726 [1897].

hydroxy-hexahydropyrimidine oder auch 2-Thiono-tetrahydropyrimidin-Derivate erhalten. Die neuen Pyrimidin-Derivate reagieren mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung unter Bildung roter bis violetter Farbstoffe. Die Umsetzung kann zum analytischen Nachweis herangezogen werden.

### Anorganische Chemie

H. BASTIUS, Freiberg (Sachsen): Über polarographische Stufen des Rheniums.

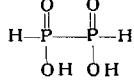
Die Einflüsse der Maximadämpfer, Salz- und Wasserstoff-Ionenkonzentration im Elektrolyten auf die Ausbildung der polarographischen Reduktions- und der katalytischen Stufe wurden untersucht. Hierbei wurden in Elektrolyten mit pH-Werten von 6–12 zwei Stufen und oberhalb 12 oder mit hoher Salzkonzentration nur eine gut ausgebildete Reduktionsstufe erhalten. Die Ausbildung der Reduktionsstufe ist beim Auftreten einer nachfolgenden katalytischen Wasserstoffwelle allgemein unbefriedigend. Durch Zusatz von Kaliumcyanid wird die katalytische Wasserstoffwelle jedoch bis in den Leitsalzanstieg verschoben und die Ausbildung der Reduktionsstufe verbessert.

Die Reduktionsstufe ist in maximadämpfer-freien Lösungen stets mit einem „nichtabbrechenden Maximum“ versehen und somit gegenüber der gedämpften Stufe wesentlich höher. Durch Logarithmieren der Stufenhöhe, die das „nichtabbrechende Maximum“ enthält, und der Konzentration, läßt sich ein direkt lineares Verhältnis herbeiführen.

Durch Gelatinezusatz im Elektrolyten wird das Halbweltenpotential der Reduktionsstufe soweit zu negativeren Spannungswerten verschoben, daß die Stufe mit der katalytischen Wasserstoffwelle zusammengesetzt erscheint. Diese polarographische Stufe ist bei Einhaltung bestimmter Bedingungen gut reproduzierbar und kann zur polarographischen Bestimmung kleinster Rhenium-Gehalte verwendet werden.

MARIANNE BAUDLER, Köln: Über eine Di-Phosphorsäure  $H_4P_2O_4$ .

Die Hydrolyse des  $P_2J_4$  führt unter den verschiedensten Versuchsbedingungen zu einem komplexen Reaktionsgemisch, in dem die bisher unbekannte Di-Phosphorsäure  $H_4P_2O_4$  sowohl chemisch-analytisch als auch papierchromatographisch eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Verbindung wird durch Luftsauerstoff und durch Jod leicht oxydiert. Auch unter Stickstoff tritt unter der Einwirkung des Reaktionsmediums eine allmähliche Disproportionierung in  $PH_3$  und  $H_3PO_3$  bzw.  $H_3PO_4$  ein. In wässriger Lösung ist die Säure am beständigsten bei  $pH \sim 7$ . Das Bariumsalz ist in verd. Essigsäure nur wenig löslich und kann deshalb mit Vorteil zur Abtrennung der Verbindung aus einem Gemisch mit anderen Säuren des Phosphors verwendet werden. Die Konstitution der Säure ergibt sich aus ihrer Bildung und den chemischen Eigenschaften zu



mit zwei Phosphoratomen in der Oxydationsstufe + 2.

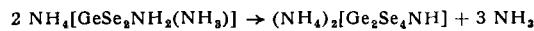
F. BAUMGÄRTNER, U. ZAHN und J. SEEHOLZER, München: Das Verhalten von Metallcarbonylen und Aromaten- $\pi$ -Komplexen beim Neutroneneinfang des Zentralatoms.

Es wurde das Verhalten von Di-benzol-chrom, Benzol-chrom-tricarbonyl und Chrom-hexacarbonyl beim Neutroneneinfang des zentralen Cr-Atoms untersucht. In dieser Reihe variiert nur die Zahl der Liganden, während das Nuclid der Kernreaktion ebenso wie sein chemischer Valenzzustand unverändert sind. Es zeigt sich dabei, daß die Retention im Festkörper beim  $(n,\gamma)$ -Prozeß nicht konform mit der Ligandenanzahl geht. Außerdem ist in diesen Verbindungen nach der Bestrahlung noch eine Erhöhung der Retention durch kurzzeitiges Erhitzen möglich. Dieser Ausheizeffekt ist nicht abhängig von der aufgenommenen Strahlungsdosis. Dazu konnte beim Dibenzol-chrom noch nachgewiesen werden, daß es kein Reduktionsvorgang ist. Das gesamte Verhalten der Verbindungsreihe läßt sich übereinstimmend erklären, wenn man den Temperungseffekt nicht als Diffusionsvorgang, sondern als ein Ausheilen von Moleküldefekten – analog den Frenkel-Defekten – betrachtet, was einer Beendigung von chemischen Reaktionen entspricht, die in den lokalen Störbereichen der Kernreaktion begonnen, aber dann durch die kurze Zeitdauer der Erhitzungszonen ( $10^{-11}$  sec) eingefroren wurden.

H. BEHRENS und Mitarb., München: Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Nichtmetallchalkogeniden mit flüssigem Ammoniak.

Die mannigfaltigen Reaktionen der Sulfide und Selenide der Elemente der 4. und 5. Hauptgruppe lassen sich überzeugend aus ihren Strukturen ableiten.

Während  $SiS_2$  im Einschlußrohr oberhalb Raumtemperatur der vollständigen Ammonolyse zu  $Si(NH_2)_2$  unterliegt, erfolgt bei  $-33^\circ$  nur partielle Solvolyse zu  $SiS(NH_2)_2$ , das bei  $20^\circ C$  in  $SiSNH$  übergeht<sup>82)</sup>. Im Gegensatz hierzu sind  $GeS_2$  und  $GeSe_2$  in flüssigem  $NH_3$  sehr leicht unter Bildung von  $NH_4[GeS_2NH_2]$  bzw.  $NH_4[GeSe_2NH_2]$  löslich. Die Thio-Verbindung zerfällt oberhalb  $-33^\circ C$  im Hochvakuum wieder quantitativ in  $GeS_2$ , während die Seleno-Verbindung, die bei  $-33^\circ C$  solvatisiert ist, unter intermolekularer  $NH_3$ -Abspaltung gemäß



in Imido-tetraseleno-digermanat übergeht. Die entspr. Schwefel-Verbindung läßt sich z. B. als  $[Cr(C_6H_5)_2]_2[Ge_2S_4NH]$  gewinnen, wenn man das bei  $-33^\circ C$  in flüssigem  $NH_3$  ausgefällt  $[Cr(C_6H_5)_2][GeS_2NH_2]$  auf  $20^\circ C$  erwärmt<sup>82)</sup>.

Für die Umsetzungen von  $P_4S_{10}$ <sup>83)</sup>,  $P_4Se_{10}$ <sup>84)</sup> und  $P_4S_4O_6$ <sup>83)</sup> mit flüssigem  $NH_3$  läßt sich ein einheitliches Reaktionsschema aufstellen, das sich mit der von M. Becke-Goehring und J. Sambeth<sup>85)</sup> untersuchten Reaktion von  $P_4O_{10}$  im Ammonosystem vergleichen läßt. Der Unterschied besteht darin, daß die Aufspaltung der  $P_4O_{10}$ -Moleköl auch unter extremen Bedingungen nur zur Stufe des Diammonium-diamido-diphosphats führt, während beim  $P_4S_{10}$ ,  $P_4Se_{10}$  und  $P_4S_4O_6$  oberhalb  $-33^\circ C$  oder bei entsprechend langen Reaktionszeiten schließlich auch die letzten Brückenbindungen aufgespalten werden, wodurch es zur Bildung einfach gebauter Verbindungen mit nur einem P-Atom in der Moleköl kommt.

G. GATTOW, Göttingen: Zur Systematik der Verbindungen vom Typ  $A_2BX_4$ .

Untersuchungen an über 220 strukturell bekannten Verbindungen vom Typ  $A_2BX_4$  ergaben, daß die Morphotropiebeziehungen von Goldschmidt<sup>86)</sup> als überholt anzusehen sind. Die in dieser Verbindungsclasse auftretenden Strukturtypen sind sowohl von den Radien ( $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_X$ ) der Gitterbestandteile A, B und X als auch von den Koordinationszahlen (KZ) von A und B gegenüber X abhängig: 1. die KZ von A und B nehmen mit steigendem  $r_A$  und  $r_B$  zu, 2. isolierte Koordinationspolyeder treten bei kleinem  $r_A$  und großem  $r_B$  und umgekehrt auf, 3. bei Verbindungen mit großem  $r_A$  und großem  $r_B$  sind  $\infty$ - oder  $\infty$ -Verknüpfungen der Koordinationspolyeder bevorzugt und 4. kristallisieren die Verbindungen in mehreren, von der Temperatur abhängigen Modifikationen, dann ist die Regel von Brandenberger erfüllt.

Zwischen den Ionenradien  $r_A + r_B + r_X$  und den Größen der Elementarzellen bestehen zum Teil lineare Zusammenhänge, die unabhängig vom Ion X sind und deren Steigungsmaß von der Packungsart und der Koordinationspolyederverknüpfung abhängig sein kann. Auf Grund dieser strukturchemischen Systematik ist es möglich, besonders bei großem  $r_A$  und/oder großem  $r_B$ , den Strukturtyp noch unbekannter Verbindungen vorauszusagen.

G. GRAUER und W. LÜCKERATH, Duisburg-Ruhrort: Anorganische Schmiermittel für sehr hohe Temperaturen.

Das System  $K/Na/P_4O_5$  bietet die Möglichkeit, wasserlösliche Schmelzen zu erhalten, die schon ab  $300^\circ C$  erweichen. Zusätze von Borax, von Alkalihalogeniden oder -sulfaten sowie bestimmter Schwermetallphosphate schließen eine an sich vorhandene Mischungslücke, so daß bei weiterer Temperatursteigerung keine Entmischung, sondern ein gleichmäßiger, langsamer Abfall der Viscosität dieser Schmelzen eintritt. Beim Wiederabkühlen bilden sich erstarrte Flüssigkeiten, die nur schwer zur Kristallisation zu bringen sind. Daran liegt es, daß über die Struktur der beim Schmelzen entstandenen Komplexe bisher kaum etwas bekannt ist. Sie sind unter dem Namen „Phosphatherme“ als Schmiermittel im Handel.

Die Verwendung ist trocken in Pulverform möglich, doch hat es sich in der Praxis als vorteilhaft erwiesen, das Schmiermittel in zähviskoser Form aufzutragen. Nach dem Verdampfen des Wassers bildet sich bei genügend hoher Temperatur auf Werkstück und Werkzeug ein gut netzender, haftender Schmierfilm, der auch bei hohen Drucken tragstabil bleibt, da er mit der Metalloberfläche reagiert und eine Phosphat-Grenzschicht bildet. Ein Überschuß des Schmiermittels ist nach dem Erkalten in Wasser löslich, sofern nicht echte Phosphatschichten entstanden sind, die sich leicht in den üblichen Beizbädern lösen.

Die Eigenschaften dieser Schmiermittel-Kombinationen wurden auch in der Praxis geprüft. Beim Bohren von Luppen aus leiertem Stahl stieg die Dornhaltbarkeit von 5 auf 50 Blöcke. Beim

<sup>82)</sup> Unveröffentl. Versuche von J. Ostermeier.

<sup>83)</sup> H. Behrens u. L. Huber, Chem. Ber. 93, 1137 [1960].

<sup>84)</sup> G. Haschka, Dissert. T. H. München 1959; hierüber wird in Kürze an anderer Stelle berichtet.

<sup>85)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 297, 287 [1958].

<sup>86)</sup> V. M. Goldschmidt, Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo Kl. 1926, Nr. 2; Fortschr. Mineralog., Kristallogr., Petrogr. 15, 73 [1931].

Pilgern solcher Luppen zu Rohren, wobei das Material über einen langen Dorn gewalzt wird, der den Kern des Rohres bildet, war vorher zum Herauslösen des Dorns ein Trenndruck von 200 atü erforderlich. Mit Phosphatherm beträgt er nur noch 20–60 atü. Auch an anderen Stellen, z. B. der Erhard-Presse waren die Ergebnisse entsprechend.

H. D. HARDT, Saarbrücken: Über das Verhalten von Schwermetall-Ionen in wasserfreier Essigsäure.

Durch Auflösen von Schwermetallhydroxyden oder hydratisierten Acetaten in Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemischen (z. B. Pb, Ni, Cd) oder auch durch direkte Behandlung des Metalls mit siedender Essigsäure (Cu mit Luft, Fe unter Luftabschluß) gelangt man zu wasserfreien Metallacetat-Lösungen, die meist bei  $2 \cdot 10^{-2}$  bis  $10 \cdot 10^{-2}$  Mol/l (20 °C) gesättigt oder übersättigt sind. Mit Oxalsäure und Ameisensäure entstehen im allgemeinen gelartige, röntgenamorphe Fällungen, von nicht einheitlicher Zusammensetzung (z. B. Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>).

Demgegenüber führt die doppelte Umsetzung mit Halogenwasserstoffen oder Acetylhalogeniden in glatter Reaktion zu kristallinen wasserfreien Halogeniden bei Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> u. a.

Die Reaktionen des Hg<sup>2+</sup>-Ions mit CH<sub>3</sub>CO-X in Eisessig sind denen im wässrigen System mit X<sup>2-</sup> analog; mit Acetyljodid entsteht zunächst Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, dann (nach Disproportionierung) HgJ<sub>2</sub> und (HgJ<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>. Blei(II)-Ionen liefern hingegen mit Acetylchlorid nur das basische Pb<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, was auf die Existenz von Pb<sub>2</sub>O-Ionen zurückgeführt wird, die sich durch Aggregation (unter Austritt von Essigsäureanhydrid, vgl. Zn, Be) aus (Pb (Solv)<sub>n</sub>)<sup>2+</sup> und (Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>n</sub>)<sup>2-</sup> bilden könnten.

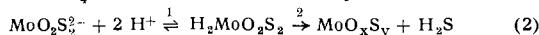
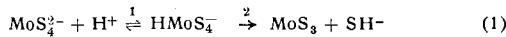
Für die Existenz komplexer Anionen der Form (M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> spricht die Erfahrung, daß bei der Elektrolyse einer wasserfreien Nickelacetat-Lösung in Eisessig (100 °C) ein weiß-gelbliches Nickelacetat an der Anode abgeschieden werden kann, und die Beobachtung einer Amphoterie der Acetate bei Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat (Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>).

Die Selbstfällung des Nickelacetats aus seiner grünen Eisessig-Lösung führt zunächst zu einem grünen Bodenkörper, der bei vorsichtigem Essigsäureentzug in ein (in der Hitze u. U. pyrophores) solvatfreies Nickelacetat von gelblicher Farbe übergeht.

H. K. HOFMEISTER und O. GLEMSER, Göttingen: Untersuchung über Thiomolybdate.

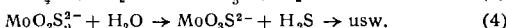
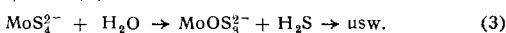
Von Thiosalzen wurden die Absorptionsspektren im sichtbaren und UV-Bereich aufgenommen. Es zeigt sich, daß eine bestimmte Bandenanordnung für die jeweiligen Anionen charakteristisch ist. (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>3</sub>S<sup>2-</sup>, MoO<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, WS<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ReO<sub>3</sub>S<sup>2-</sup>, ReO<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, ReS<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Mit Hilfe der Extinktion des betr. Anions kann seine Konzentration in der Lösung berechnet werden. Spektralphotometrisch wurde so die Zersetzungskinetik der Thio-Anionen bei pH 1 bis 4 gemessen, z. B.:



Geschwindigkeitsbestimmend ist Reaktion 2. Sie verläuft nach der 1. Ordnung. Die pH-Abhängigkeit der Zerfallskonstanten zeigt, daß der Reaktion 2 ein Gleichgewicht vorgelagert ist.

Die temperaturabhängige Hydrolysegeschwindigkeit nach Gleichung (3) bzw. (4):



wurde zwischen 20 °C und 60 °C untersucht. Im pH-Gebiet 7 bis 9 ist sie unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Die intermediären Hydrolyseprodukte konnten im Absorptionsspektrum nicht festgestellt werden.

Aus der Steigung der Geraden log k gegen 1/T berechnet man Aktivierungsenergien von 19,7 kcal (MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bzw. 26,5 kcal (MoO<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>).

R. HOPPE, Münster/Westf.: Über einige Oxo- und Thio-Verbindungen vom Typ ABX<sub>2</sub>.

Durch Umsetzung der Alkalimetallocxyde MO<sub>x</sub> mit metallischem Au unter O<sub>2</sub> wurden die hell-gelblichen Verbindungen CsAuO<sub>2</sub>, RbAuO<sub>2</sub>, KAuO<sub>2</sub> und das leuchtend gelbe Na<sub>3</sub>AuO<sub>3</sub> erhalten. Daneben wurden, nur unter besonderen Bedingungen darstellbar, Verbindungen erhalten, deren Zusammensetzung etwa den Formeln Cs<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rotbraun), Rb<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rötlich gelb), K<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (kräftig gelb) und Li<sub>5</sub>AuO<sub>4</sub> (fast farblos) nahekommen dürfte. Analog wurden Oxoathallate des Typs MeTlO<sub>2</sub> (Me = Rb, K, Na, Li) und Li<sub>3</sub>TlO<sub>3</sub> dargestellt<sup>87)</sup>, deren Kristallstrukturen mit Ausnahme des Li<sub>3</sub>TlO<sub>3</sub> und β-LiTlO<sub>2</sub> bestimmt wurden.

<sup>87)</sup> Vgl. R. Hoppe u. G. Werding, Naturwissenschaften 47, 203 [1960].

SrZnO<sub>2</sub> kristallisiert rhombisch (Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>16</sup>-Pmn<sub>b</sub>); seine Kristallstruktur wurde mit Hilfe von Fourier-Methoden aufgeklärt. Es liegt eine Blattstruktur vor nach  $\text{Sr}[\text{Zn}^{4+}\text{O}_2]$ , also ein anderes Bauprinzip als beim BaZnO<sub>2</sub><sup>88)</sup>. In gleicher Weise wurde die Struktur der einander isotypen Verbindungen LiGaS<sub>2</sub>, LiInS<sub>2</sub><sup>89)</sup>, LiGaO<sub>2</sub> und LiAlS<sub>2</sub> (neu dargestellt, farblose Kristalle) aufgeklärt. Hier liegt eine rhombisch-deformierte Überstruktur des Wurtzit-Typs (Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>9</sup>-Pnb<sub>2</sub><sub>1</sub>) vor; auch LiAlO<sub>2</sub> mit tetragonaler Metrik gehört wahrscheinlich zu diesem Typ.

Die Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit den zuvor dargestellten und untersuchten Verbindungen MeInO<sub>2</sub> (Me=Li, Na, K, Rb, Cs), MeScO<sub>2</sub> (Me=Li, Na, K) und MeYO<sub>2</sub> (Me=Li, Na)<sup>90)</sup> einerseits, BaZnS<sub>2</sub>, SrZnS<sub>2</sub> und BaCdO<sub>2</sub><sup>91)</sup> andererseits diskutiert.

H. KREBS, Bonn: Probleme der chemischen Bindung in festen und flüssigen Substanzen (zusammen mit D. Kallen, H. Weyand und L. Winkler).

Die Mischkristallbildung in den Gittertypen des kubischen PbS, des rhomboedrischen As bzw. GeTe und des rhombischen schwarzen P bzw. SnSe wurde zum Nachweis der Bindungsverwandtschaft weiter untersucht<sup>90, 91)</sup>.

Die Vegardsche Regel ist erfüllt im System SnTe—SnSe, welches von 0 bis ca. 25 % SnSe kubisch und von 72–100 Mol% SnSe rhombisch ist. Dazwischen liegt ein Zweiphasengebiet. Im System PbSe—SnSe gilt die Vegardsche Regel nur für die kubische Seite (Grenze 43 % SnSe) während im rhombischen Gebiet (75–100 % SnSe) starke Abweichungen auftreten. Im System GeTe—SnSe sind die Grenzen: 0–30 % SnSe rhomboedrisch und 79 bis 100 % SnSe rhombisch. Es werden starke Abweichungen von der Vegardschen Regel beobachtet.

Das kubische SnTe besitzt eine Phasenbreite von SnTe<sub>0,98</sub> bis SnTe<sub>1,02</sub> mit den Gitterkonstanten  $a = 6,288$  bis  $6,315 \text{ \AA}$ .

Durch Vergleich der Elektronendichtheckurven für die freien Atome im Grundzustand läßt sich der Übergang zwischen kovalenter und salzartiger Bindung in der isoelektronischen Reihe CC, BN, BeO, LiF gut darstellen. Der kovalente Bindungsanteil des rhombischen GeS entspricht in etwa dem des BeO und BN.

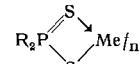
Im flüssigen Ge besitzen  $\frac{4}{6}$  aller Atome eine steinsalzförmige Nahordnung mit einem Atomabstand von 2,7 Å. Der leichte Übergang zwischen Valenzelektronen in reinen p- und sp-Hybrid-Zuständen — von zweiseitiger zu einseitiger Bindung — erklärt die leichte Beweglichkeit der Atome in der Schmelze<sup>90–92)</sup>.

H. KRIEGSMANN und G. ENGELHARDT, Dresden: Chemische und spektroskopische Untersuchungen an Tetramethyl-disilazan-Derivaten.

Tetramethyl-disilazan (I) und Tetramethyl-diphenyl-disilazan (II) wurden durch Ammonolyse der entspr. Dimethyl-chlorsilane hergestellt. Tetramethyl-dibrom-disilazan (III) wurde durch Umsetzung von II mit Brom und Tetramethyl-dichlor-disilazan (IV) aus III und AgCl erhalten. Alle Substanzen sind in reinem Zustand klare farblose Flüssigkeiten. I und II hydrolyseren zu den Disiloxanen; bei III und IV wird zunächst die Si-Halogen und dann die SiN-Bindung hydrolysiert; beide Substanzen ruchen heftig an der Luft. Die relative Hydrolysegeschwindigkeit steigt in der Reihe II, Hexamethydisilazan (V), I, III und IV an. — Von allen Derivaten wurden IR-, von I und II auch Raman-Spektren gemessen und die Frequenzen zugeordnet. Frequenzen und Kraftkonstanten zeigen, daß sowohl die SiN- als auch die SiC-Bindungen mit steigender Elektronegativität der Si-Substituenten verstärkt werden. Infolge der leichteren Polarisierbarkeit sind die Effekte beim Stickstoff größer als bei den entspr. Siloxanen. Hydrolyseuntersuchungen ließen Schlüsse auf die Bindungsverhältnisse zu.

W. KUCHEN und J. METTEN, Aachen: Metallkomplexe der Dialkyl-dithiophosphonsäuren.

Eine Anzahl von Metallen ist zur Bildung sehr beständiger Komplexe der Formel



(R = Alkyl; Me = Zn, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Pb, Sn, Ni, Co u. a.; n = Wertigkeit des Metalls)

befähigt, die nach drei verschiedenen Verfahren erhalten wurden:

<sup>88)</sup> H. G. v. Schnering, R. Hoppe u. J. Zemann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>89)</sup> Vgl. R. Hoppe, Angew. Chem. 71, 457 [1959].

<sup>90)</sup> H. Krebs, Angew. Chem. 70, 615 [1958].

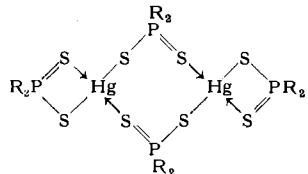
<sup>91)</sup> H. Krebs, Chem. Ber. 92, 216 [1959].

<sup>92)</sup> H. Krebs, M. Haucke u. H. Weyand, Proceedings of National Physical Laboratory Nr. 9, Paper 4, Teddington-Middlesex [1959].

- 1)  $R_2P(S)-P(S)R_2 + Me^{II} + 2S \rightarrow [R_2PS_2]_2Me$
- 2)  $R_2P(S)-P(S)R_2 + MeS + S \rightarrow [R_2PS_2]_2Me$
- 3)  $R_2P(S)-P(S)R_2 + Na_2S + S \rightarrow 2[R_2PS_2]Na$
- 2  $[R_2PS_2] - + Me^{2+} \rightarrow [R_2PS_2]_2Me$

Die gut kristallisierenden, z. T. intensiv gefärbten Verbindungen schmelzen scharf und unzersetzt. Sie sind thermisch relativ beständig. Einige lassen sich unzersetzt destillieren. Sie sind unlöslich in Wasser, jedoch sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß es sich um Innerkomplex-Nichtelektrolyte handelt.

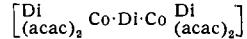
Die Cd- und Hg-Komplexe sind im Gegensatz zu den Zn-Verbindungen dimer. Es wird angenommen, daß die Dimerisation über Ligandenbrücken nach



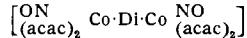
erfolgt. Ersatz des Alkyls durch Phenyl bewirkt stärker salzartiges Verhalten. So ist z. B.  $[(C_6H_5)_2PS_2]_2Zn$ ,  $Fp > 200^\circ C$ , nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die Verwendung von  $[R_2PS_2]Me$  (Me = Alkali) für analytische Zwecke wird z. Zt. untersucht.

*R. NAST*, Heidelberg: *Stickoxyd-haltige Komplexe der Koordinationszahl 5.*

Durch Umsetzung des blauen Nitrosylkobalt-bis-acetylacetonats  $Co(acac)_2NO^{93})$  mit Dioxan („Di“) wird ein roter zweikerniger Komplex



erhalten, der den für sechsfach koordinierte Kobalt(II)-Komplexe typischen Paramagnetismus zeigt. In dieser Verbindung lassen sich die beiden endständigen Dioxan-Moleküle durch Stickoxyd ersetzen, wobei die blau-violette zweikernige Koordinationsverbindung



erhalten wird. Das magnetische Moment und das IR-Spektrum der Verbindung machen es wahrscheinlich, daß hierin die gleiche Art der Metall-NO-Bindung vorliegt wie im  $Co(acac)_2NO$ .

Durch doppelte Umsetzung von Kobalt(II)-Salzen mit 8-Aminochinolin („am“) werden Verbindungen des Typs  $[Co(am)_2X_2]$  ( $X = Cl, NO_3$ ) und  $[Co(am)_2X_3]$  ( $X = BF_4^-, ClO_4^-$ ,  $[Cr(NCS)_4(NH_2)_2]^-$ ) dargestellt und durch magnetische und Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert. Durch Reaktion der Verbindungen  $[Co(am)_2X_2]$  mit NO in wäßrig-alkoholischen Lösungen werden die blauen sehr stabilen Nitrosyl-Komplexe des Typs  $[Co(am)_2NO]X_2$  erhalten. Salzkrysokopische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen charakterisieren diese als Verbindungen der Koordinationszahl 5. Das magnetische Moment und das IR-Spektrum dieser Komplexe zeigen, daß hier das NO als NO-Ion koordinativ am Metall fixiert ist.

*E. NEDOPIL, E. FITZER und A. RAGOSS*, Meitingen-Augsburg: *Einfluß der einzelnen Steinkohlenteerkomponenten auf die Graphitierbarkeit des Pechkokses.*

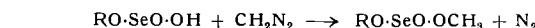
Zur Elektrographit-Herstellung dienen Petrol- und Pechkokse. Die Pechkokse sind meist die schlechter graphitierenden Rohstoffe. Es wurden durch selektive Lösungsmittel aus verschiedenen Pechen erhaltene Pechfraktionen verkocht und das Graphitierungsverhalten der gewonnenen Kokse untersucht: Die sog. nieder- und mittelmolekularen Pechfraktionen ergeben einen gut graphitierenden Pechkoks, während aus den hochmolekularen Bestandteilen des Peches, den sog. H-Harzen oder  $\alpha$ -Bestandteilen, ein Pechkoks schlechter Graphitierungseigenschaften entsteht. Der Graphitierungsgrad wurde durch das spez. Gewicht, die röntgenographisch bestimmte Halbwertsbreite und den p-Faktor nach Franklin charakterisiert. An Mikrobildern konnte gezeigt werden, daß das Graphitierungsverhalten eines Kokses bereits aus dem Auflichtbild eines Koksanschliffes vorausgesagt werden kann.

Nicht nur die Beschaffenheit des Peches, sondern auch die Verkokungsbedingungen sind für den Kok als Rohstoff der Elektrographit-Erzeugung maßgebend (langsame Aufheizgeschwindigkeit während der Verkokung bis  $600^\circ C$ , Abwesenheit von Schwermetallen). Ein so hergestellter Pechkoks ist qualitativ hinsichtlich seiner Graphitierbarkeit einem gut graphitierenden Petrolkoks mindestens gleichwertig.

<sup>93)</sup> R. Nast u. H. Bier, Chem. Ber. 92, 1858 [1959].

*R. PAETZOLD*, Dresden: *Darstellung, Eigenschaften und Schwingungsspektren von Alkyl-Derivaten der selenigen Säure.*

$SeO_2$  und  $(HO)_2SeO$  lösen sich in aliphatischen Alkoholen unter Bildung eines Gemisches von alkyl-selenigen Säure, Dialkylselenit und  $H_2O$ , die nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen. Die alkyl-selenigen Säuren können daraus durch Kristallisation, die Dialkylselenite durch Destillation nach vorheriger Umsetzung mit Diazomethan gewonnen werden. Da die Alkyl-Derivate der  $H_2SeO_3$  umestern, bestimmt der als Lösungsmittel angewandte Alkohol die Natur der entstandenen Ester. Alkylselenige Säuren entstehen auch durch Umsetzung von  $(RO)_2SeO$  mit  $H_2SeO_3$ . Gemischte Ester bilden sich nach



und



Alkali-alkylselenite erhält man durch Neutralisation alkoholischer  $SeO_2$  bzw.  $RO \cdot SeO \cdot OH$ -Lösungen oder durch Umsetzung alkoholischer  $(RO)_2SeO / H_2O$  (1:1)-Lösungen mit  $MeOR$ . Weiterhin bilden sie sich beim Lösen von Alkali-hydrogenseleniten oder -pyroselemiten in aliphatischen Alkoholen durch Veresterung bzw. Alkoholyse. Alle Verbindungen wurden analytisch und schwingungsspektroskopisch untersucht und ihre Strukturen gesichert. Kraftkonstantenberechnungen und chemische Befunde zeigen, daß die  $Se=O$ -Doppelbindung starken Einfachbindungscharakter besitzt. Im Gegensatz zu den entspr. Derivaten der  $H_2SO_3$  sind die an den O-Atomen substituierten  $H_2SeO_3$ -Derivate stabiler als die isomeren Selenonate.

*H. RICHERT* und *O. GLEMSE R*, Göttingen: *Darstellung, Eigenschaften und Struktur von SNF und NSF<sup>94)</sup>.*

Durch Fluorierung von  $S_4N_4$  mit  $AgF_2$  in  $CCl_4$  entstehen als flüchtige Produkte SNF,  $NSF_3$ ,  $SF_6$ ,  $SOF_2$ ,  $SO_2F_2$ ,  $SiF_4$ ,  $COF_2$ ,  $CCl_2F_2$ ,  $CCl_3F$ ,  $SO_2$ ,  $N_2$  u. a. Mit Hilfe einer Tieftemperatur-Drehbandkolonne kann das Reaktionsgemisch weitgehend getrennt werden.

SNF ist ein farbloses, zersetzliches Gas ( $Kp 0,4 \pm 2^\circ C$ ;  $Fp -89^\circ C$ ). Mit  $AgF_2$  bildet es  $NSF_3$ . In Wasser hydrolysiert es zu Sulfit, Fluorid und Ammonium. Intermediär tritt dabei gasförmiges Thionylimid auf, dessen Struktur  $\begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad NH \end{array}$  durch Analyse des IR-Spektrums erstmalig belegt werden kann ( $\propto OSN \approx 120^\circ$   $\propto SN \approx 8,3$  mdyn/Å,  $f_{SO} 8,7$  mdyn/Å; SN-Bindungsgrad 1,9, SO-Bindungsgrad 1,8<sup>95</sup>).

Durch IR- und KMR-Spektren wird die Struktur SNF wahrscheinlicher als NSF. Aus Elektronenbeugungsmessungen<sup>94,96</sup> folgt:  $\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \quad F \end{array}$  ( $f_{SN} 1,62 \pm 0,03$  Å,  $f_{NF} 1,42 \pm 0,03$  Å,  $\propto SNF 122 \pm 3^\circ$ ).

NSF<sub>3</sub> ist ein farbloses, thermisch bis  $250^\circ C$  stabiles Gas ( $Kp -27,1 \pm 0,1^\circ C$ ,  $Fp -72,6 \pm 0,5^\circ C$ ). Es wird von Wasser und Säuren nicht angegriffen, mit Natronlauge hydrolysiert es zum Amidosulfonat und Fluorid. Daraus wird auf 6-wertigen Schwefel

im  $NSF_3$  geschlossen. Die Struktur  $\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \quad F \end{array}$  (Tetraeder, Symmetrie  $C_{3v}$ ) wird durch IR- und KMR-Spektren bestätigt. ( $f_{SN} 12,4$  mdyn/Å,  $f_{SF} 5,6$  mdyn/Å; SN-Bindungsgrad = 2,7, SF-Bindungsgrad = 1,2). Das KMR-Spektrum zeigt zufolge elektronengekoppelter Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen N und F drei intensitätsgleiche Peaks im Abstand von 27 Hz.

*H. SCHÄFER*, Münster: *Chemische Transportreaktionen, neue Beispiele und Anwendungen<sup>97</sup>.*

*H. SIEBERT*, Clausthal-Zellerfeld: *Alkali-meso- und -ortho-perjodate.*

Die Konstitution der festen Alkaliperjodate mit  $Me:J = 2:1$  bzw. 3:1 ergibt sich aus ihren IR-Spektren. Demnach sind die meisten bekannten Salze Orthoperjodate mit koordinativ sechszähligem Jod. Bei der Neu-Untersuchung der sich aus wäßrig-alkalischen Medium abscheidenden Alkaliperjodate wurde eine Reihe neuer Salze gefunden, die größtenteils Mesoperjodate mit koordinativ fünfzähligem Jod sind. Die Mesoperjodate sind im festen Zustand meist instabil und gehen spontan in die entspr. Orthoperjodate über. In wäßriger Lösung sind dagegen wahrscheinlich überwiegend die Mesoperjodat-Ionen  $HJO_5^-$  und  $JO_3^-$  vorhanden.

<sup>94)</sup> O. Glemser, H. Richert u. F. Rogowski, Naturwissenschaften 47, 94 [1960]; ausführliche Publikationen über SNF und NSF<sub>3</sub> demnächst in Z. anorg. allgem. Chemie.

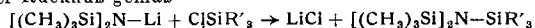
<sup>95)</sup> Über die IR-Spektren von gasförmigem OSNH und OSND demnächst in Z. anorg. allgem. Chemie.

<sup>96)</sup> F. Rogowski, Z. Kristallographie, in Vorbereit.

<sup>97)</sup> Erscheint demnächst in erweiterter Fassung in Angew. Chem.

*U. WANNAGAT*, Aachen: *Tris-(triorganosilyl)-amine* (mit H. Niederprüm).

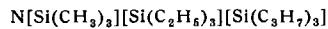
Bis-(trimethylsilyl)-lithium-amin (I) setzt sich mit substituierten Chlorsilanen bei 100–150 °C im Bombenrohr oder auch unter Rückfluß gemäß



mit hoher Ausbeute zu 3-fach silyl-substituierten Aminen um. Dargestellt wurden so die Verbindungen ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ): ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—SiR<sub>3</sub>,  $K_{p_{13}}$  85 °C,  $F_p$  67 °C; ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,  $K_p$  103 °C; ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—SiCl<sub>3</sub> (II),  $K_{p_{13}}$  103 °C,  $F_p$  80–85 °C; ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—SiR<sub>2</sub>Cl (III),  $K_p$  90 °C,  $F_p$  60 °C; ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl,  $K_{p_{0,5}}$  168 °C,  $F_p$  55–58 °C.

II wird durch Methanol in Gegenwart von Pyridin in ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  $K_{p_{15}}$  102 °C,  $F_p$  20–22 °C, übergeführt, das selbst gegen kochende 50-proz. NaOH beständig ist.

III reagiert mit I zu ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—SiR<sub>2</sub>—N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $K_{p_{0,2}}$  113 °C,  $F_p$  68–72 °C, mit NH<sub>3</sub> zu ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—SiR<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>,  $K_p$  82 °C,  $F_p$  73–74 °C. Dieses lagert sich beim Erhitzen auf 200 °C in  $\text{R}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiR}_2-\text{NH}-\text{SiR}_3$  ( $K_{p_{10}}$  72 °C) um und wird durch Wasser in das entsprechende Silanol ( $\text{R}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>N—SiR<sub>2</sub>—OH ( $K_p$  85 °C) umgewandelt, das ebenfalls bei 200 °C in ein Trisiloxazan  $\text{R}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiR}_2-\text{O}-\text{SiR}_3$  ( $K_p$  57 °C) übergeht. ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> reagiert über LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und ClSiR<sub>3</sub> zum ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Si—NH—SiR<sub>3</sub> ( $K_p$  68 °C), aus dem über die destillierbare Li-Verbindung ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Si—NLi—SiR<sub>3</sub> ( $K_p$  164 °C) das dreifach verschiedene silyl-substituierte Amin



( $K_{p_{1,5}}$  130–135 °C), wenn auch nur in unbefriedigender Ausbeute, aufgebaut werden kann. Mit Hilfe von LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gelang es auch, die phenyl-silyl-substituierten Amine  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$  ( $K_{p_{11}}$  99 °C,  $F_p$  16 °C) und ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>N—SiR<sub>3</sub> ( $K_p$  115 °C,  $F_p$  48 °C) darzustellen.

*MAX ZIEGLER*, Göttingen: *Neue Extraktions- und Austauscher-Reaktionen der Übergangsmetalle*.

Es wurde die Parallelität der Flüssig-flüssig-Extraktion von Übergangsmetall-Acidokomplexen unter Verwendung extraktionsfördernder Mittel, wie substituierter Ammoniumsalze oder Polyäthylenglykole, und der Sorbierbarkeit dieser Komplexe durch Anionenaustauscher gezeigt. Als Sulfid-, bzw. Polysulfid-Komplexe sind extrahierbar: As, Hg, Mo, Pt, Au, Cu, Zn, Cd, Ge und In. Gut sorbierbar oder extrahierbar sind der Uranyl-thioglykolat- und der Rhodanid-Komplex. Der Acido-Komplex  $[\text{Au Saccharin}_4]^-$  ist so stabil, daß er auch unter Verwendung von Polyäthylenglykol gute Trennmöglichkeiten durch Extraktion bietet, z. B. für die Trennung von Blei beim Verhältnis Au:Pb = 1:50000.

Anionenaustauscher erlauben als schwerlösliche Reagenzien Trennungen Ag/Pb, Cu, Bi mit Dowex-I-Saccharinat und Pb/Cu mit Dowex-Sulfat. Mit Metallsulfiden (CdS, TlS, CuS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) beladene Anionenaustauscher oder Cellulose sind verwendbar zu Trennungen von Übergangsmetallen: Ag/Pb, Bi/Pb, Cu/Pb, Tl/Pb bis zu Verhältnissen 1:10000.

## GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

*G. BERGMANN*, Dortmund-Aplerbeck: *Kontinuierliche spektrochemische Mehrkomponentenanalyse*<sup>98)</sup>.

*E. BLASIUS* und *MARGARETE FISCHER*, Berlin-Charlottenburg: *Die Trennung der Platinminerale mit Hilfe der Papierchromatographie und Papierionophorese* (vorgetr. von E. Blasius).

Nach Untersuchungen über das Verhalten der Chlоро- und Nitrito-Komplexe der Platinminerale in Lösung und während des Wanderungsvorganges auf dem Papier konnten eine größere Anzahl von Mehrstofftrennungen erarbeitet werden.

Da durchweg die Chlorokomplexe des Os(IV), Ir(IV) und Pt(IV) sowie auch Ru(III), Rh(III) und Ir(III) unter sich ähnliche R<sub>F</sub>-Werte zeigen, sind Trennungen von Elementen unterschiedlicher Oxydationsstufe leicht zu erreichen.

Ein Nachweis aller sechs Elemente einschließlich des Au ist jedoch bei Verwendung verschiedener Entwicklungsreagenzien — teilweise auf mehreren Papierstreifen — zu erzielen.

Bei der Papierionophorese machen sich die vorliegenden Hydrolysegleichgewichte durch Mehrfach-Banden auf dem Papier bemerkbar. Mit Hilfe von Elektrolytlösungen, bei denen Pt nur eine Bande bildet, lassen sich auch hier alle sieben Elemente gut nebeneinander nachweisen.

*H. BUSS*, *S. MIEDTANK* und *H. W. KOHLSCHÜTER*, Darmstadt: *Zur Bestimmung kleiner Molybdän-Gehalte in Wolfram und Wolfram-Verbindungen mit chemischen Methoden*.

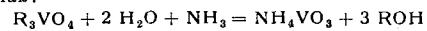
Kleine Molybdän-Gehalte in Wolfram und Wolfram-Verbindungen müssen vor der quantitativen Bestimmung abgetrennt werden. Die Abtrennung gelingt mit einfachen und bekannten

<sup>98)</sup> Vgl. Angew. Chem. 72, 462 [1960].

chemischen Reaktionen, wenn die entsprechende Arbeitstechnik für kleine Stoffmengen angewandt wird. Molybdän wird mit Thioacetamid unter Druck gefällt, wenn gleichzeitig Wolfram durch Weinsäure komplex in Lösung gehalten wird. Die Fällung des Molybdäns als Molybdänsulfid ist quantitativ bei Verwendung von Antimon als Spurenfänger. Die Druckfällung liefert einen Niederschlag, der aus Molybdänsulfid und Antimonsulfid besteht; er wird oxydativ aufgeschlossen. Anschließend kann Molybdän kolorimetrisch bestimmt werden. Dazu wurden zwei Verfahren erprobt: das Thiocyanat-Verfahren und das Dithiol-Verfahren. Antimon stört dabei die Bestimmung nicht. Das Verfahren wurde angewendet zur Analyse von Natriumwolframat, Calciumwolframat und Wolframmetall; Calciumwolframat und Wolframmetall müssen vorher aufgeschlossen werden. Quantitativ erfaßt wurden dabei Molybdän-Gehalte bis zu 10<sup>-5</sup> % bezogen auf die Einwaage (0,1 ppm).

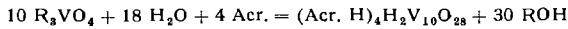
*K. F. JAHR* und *J. FUCHS*, Berlin-Dahlem: *Über ein neues chemisches Verfahren der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln* (vorgetr. von J. Fuchs).

Die Verseifung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester führt in Gegenwart von Ammoniak zur Bildung von Ammoniummetavanadat gemäß:



Wegen der hohen Hydrolysegeschwindigkeit des Esters und wegen der Unlöslichkeit des gebildeten Salzes in fast allen organischen Lösungsmitteln verläuft die Reaktion innerhalb weniger Minuten praktisch quantitativ, so daß die Vanadin-Menge des ausfallenden Metavanadates im stöchiometrischen Verhältnis zur verbrauchten Wassermenge steht, sofern Ester und Ammoniak im Überschüß zugegen sind. Die Reaktion läßt sich zur quantitativen Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln heranziehen.

Bei der Wasserbestimmung in Aceton muß an Stelle von Ammoniak Acridin als Base verwendet werden, um Kondensationsreaktionen des Lösungsmittels zu vermeiden. Die Verseifung führt zu Acridinum-dekavanadat:



*H. HARTKAMP*, Dortmund: *Vergleichende Untersuchungen zur photometrischen Bestimmung von Kationen mit Pyridincarbonsäuren*.

Pyridincarbonsäuren, die eine Carboxyl-Gruppe in Nachbarschaft zum Stickstoff enthalten, bilden mit zahlreichen Metallkationen wasserlösliche Chelate. Von diesen Chelaten sind einige wegen ihrer Färbung zur Bestimmung von Kationen im Halbmikromästab geeignet. Durch geeignete Auswahl der Reaktionsbedingungen lassen die Bestimmungen sich weitgehend selektiv ausführen. Die Reproduzierbarkeit ist gut. Es wurde über Bestimmungsverfahren für Chrom, Kobalt, Mangan, Vanadium, Eisen und Molybdän berichtet.

*K. HEINE* und *W. HERR*, Mainz: *Der Nachweis und die elektrophoretische Trennung von differenzierten Kernrückstoßprodukten im Festkörper*.

Nach der Bestrahlung von  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und den wasserfreien Salzen der Kationen NH<sub>4</sub>, K, Rb und Cs mit thermischen Neutronen, lassen sich in Kristallen der genannten Salze beim Auflösen in 0,1 n HCl <sup>192</sup>Ir-Kernrückstoßverbindungen nachweisen. Ihre Anzahl und relative Häufigkeit ist in den einzelnen Salzen recht unterschiedlich.  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  weist 6 Reaktionsprodukte auf, das Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalz je 3, das Kaliumsalz 2. Die empfindlich reagierenden Rückstoßverbindungen wurden papierelektrophoretisch getrennt. Analytische Schwierigkeiten ließen sich durch Verwendung von Glasfaser als Trägermaterial überwinden. Eine Änderung des Elektrolyten (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) und die Variation seiner Konzentration von 0,01 bis 1 n haben auf das Trennergebnis praktisch keinen Einfluß. Bei der elektrophoretischen Untersuchung der inaktiven Iridiumsalze in 0,01 und 0,1 n HCl ließ sich mittels Neutronenaktivierungsanalyse nur die Wanderung des reinen Hexachloro-Komplexes nachweisen. Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß es sich bei den vorliegenden <sup>192</sup>Ir-Rückstoßverbindungen nicht um einfache Hydrolyseprodukte handelt. Die im Festkörper als Folge des (n,γ)-Kernprozesses gebildeten <sup>192</sup>Ir-Fragmente zeigen beim Erhitzen der Kristalle auf 123 °C ein differenziertes Verhalten. Beim  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vermag ein Teil der Fragmente die Ausgangsverbindung zurückzubilden, während einige Produkte beinahe unbeeinflußt bleiben.

*H. O. HEINZE*, Oberhausen: *Quantitative Mehrkomponentenanalyse von Kohlenwertstoffen mittels Gaschromatographie und Ultrarotspektroskopie*.

Es wurden die Trennmöglichkeiten des Pyridins und seiner Homologen von technischen Pyridinbasengemischen mit Hilfe der Entwicklungs - Verteilungs - Gaschromatographie beschrieben. Schwach polare Säurenfüllungen, bei denen die Elutionsreihen-

folge der Komponenten der Reihenfolge ihrer Dampfdrücke entspricht, sind zur Trennung der Pyridin-Homologen nur wenig geeignet, da ihre Retentionsvolumina zu nahe beieinander liegen. Ferner ergeben sich sehr asymmetrische Profile mit steiler Vorderfront und flach auslaufender Rückfront (*tailing*). Es wurde die Selektivität verschiedener stationärer Phasen beschrieben, die aufgrund ihrer funktionellen Gruppen, hauptsächlich durch Aldehyd-Gruppen, und ihres stark polaren Charakters eine Änderung der Elutionsreihenfolge nach einer sterisch bedingten Ordnung und Symmetrie der Profile hervorrufen. Die Identifizierung der gas-chromatographisch getrennten Pyridin-Homologen gelang mit Hilfe der IR-Spektroskopie an ihren Schlüsselbanden im CH-Deformationsschwingungsbereich.

*E. JACKWERTH und H. SPECKER, Dortmund: Neue Ergebnisse zum Extraktionsmechanismus anorganischer Kationen.*

Zur Bestimmung der Solvens-Ligandenanzahl extrahierter anorganischer Verbindungen nach dem Verfahren der kontinuierlichen Variation bestehen zwei Möglichkeiten: Entweder extrahiert man bei konstantem Überschuß des Anions und variiert das Kation in der wässrigen und das aktive Lösungsmittel in der organischen Phase oder man variiert das Anion und das aktive Lösungsmittel bei überschüssigem Kation. Beide Versuchsreihen führen dann zum selben Ergebnis, wenn sich die anorganische Zusammensetzung der extrahierten Verbindung für beide Konzentrationsbereiche nicht ändert. Beispiele dafür sind  $\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{TBP})_3$  und  $\text{M}[\text{InJ}_4(\text{TBP})_2]$  mit Tributylphosphat (TBP). Kupfer-(II)-chlorid wird dagegen aus chlorid-haltigen Lösungen als Trichloro- und Tetrachlorocuprat(II) extrahiert. Das Maximum der Variationsreihe ist nicht eindeutig und ergibt Solvens-Ligandenanzahlen zwischen 2 und 3. Bei der Extraktion von Quecksilber-(II)-jodid mit organischen Lösungsmitteln liegen in Abhängigkeit von der Jodid-Konzentration zwei scharf getrennte anorganische Extraktionsmechanismen vor. Mit überschüssigem Jodid ergeben die Variationsreihen das Solvat  $\text{M}[\text{HgJ}_3(\text{TBP})_3]$ , mit überschüssigem Quecksilber(II)-nitrat die Zusammensetzung  $\text{HgJ}_2(\text{TBP})_4$ . An den erwähnten Beispielen wurden die Möglichkeiten der direkten Analyse der organischen Phasen durch photometrische und konduktometrische Verfahren erläutert und auf die Unsicherheit einer Blindwertkorrektur hingewiesen.

*D. JENTZSCH, P. BOGEN und K. FRIEDRICH, Überlingen: Die Anwendung eines Flammenionisationsdetektors in Verbindung mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren zur gaschromatographischen Analyse.*

Es wurde über die Vorteile berichtet, die die Kombination eines hochempfindlichen Flammenionisationsdetektors mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur gaschromatographischen Spurenanalyse bringt. Bei der bisher üblichen gaschromatographischen Arbeitsweise wurden normale Trennsäulen (4–6 mm Durchmesser) in Verbindung mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor benutzt. Bei Kapillarsäulen, sog. Golaysäulen, ist die Verwendung eines empfindlichen Flammenionisationsdetektors notwendig. Kombiniert man jedoch die normale Trennsäule mit ihrer relativ hohen Kapazität für Substanzmengen mit einem Flammenionisationsdetektor, so werden die bisherigen Arbeitsmöglichkeiten in der Spurenanalyse wesentlich erweitert. Teilt man außerdem den Trägergasstrom nach der Säule so, daß sowohl ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor als auch ein Flammenionisationsdetektor durchspült werden, so kann man bei großen Konzentrationsunterschieden in einer Mischung mit dem ersten die Hauptkomponente, mit dem letzteren die Spuren bestimmen.

Die Möglichkeit zur parallelen Benutzung dieser beiden Detektoren bringt außerdem Vorteile beim Ermitteln von Eichfaktoren für einzelne Substanzen. Es wurden Ergebnisse von Reinheitsprüfungen an Äthylbenzol, n-Pentan, Essigsäureäthylester, n-Heptan und Dekalin mitgeteilt. Als kleinste Verunreinigung konnte im Benzol 0,1 ppm eines anderen Kohlenwasserstoffes nachgewiesen werden. Die Verunreinigungen in den anderen Substanzen lagen zwischen 2 und 1000 ppm. Die mit der beschriebenen Versuchsanordnung erreichbare Nachweisgrenze wurde für 7 Substanzen mitgeteilt. Sie lag bei normaler Arbeitsweise z. B. für Äthylbenzol bei  $2,5 \cdot 10^{-11}$  g Substanz/ml Trägergas.

*H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: Trennungen von Kationen und Anionen an der Silicagelsäule (neuere Ergebnisse).*

Die Anwendungsmöglichkeiten der Silicagelsäule für quantitative Trennungen von Kationen hängen ab: a) von den Erfahrungen über die Art der Adsorptionsvorgänge in der Säule, b) von den Erfahrungen über die Transportgeschwindigkeit der Ionen durch die Säule.

Zu a): Aus dem systematischen Vergleich der Adsorptionseffekte, die beim Durchfluß saurer Salzlösungen 2-, 3-, 4-wertiger Metalle durch die alkalifreie Silicagel-Säule auftreten, geht hervor,

dass lösliche Hydroxokomplexe am Adsorptionsvorgang beteiligt sind. Für die Praxis der Analyse ist die Aufnahme von Arbeitsdiagrammen notwendig, aus denen für acetat-gepufferte Lösungen die pH-Bereiche für quantitative Trennungen einzelner Stoffpaare abgelesen werden können. Eine Komponente eines jeden Stoffpaars muß vollständig adsorbiert werden.

Zu b): Unterschiede der Transportgeschwindigkeit in acetat-gepufferten Lösungen ermöglichen Trennungen auch in solchen pH-Bereichen, in denen keine Komponente eines Stoffpaars von Silicagel vollständig adsorbiert wird. Dazu müssen Diagramme aufgenommen werden, welche die Abhängigkeit der Transportgeschwindigkeit vom pH des Lösungsmittels darstellen.

Silicagel, das lösliche Hydroxokomplexe aus Fe(III)-Salzlösungen aufnahm, differenziert die Transportgeschwindigkeit für Anionen durch die Säule.

*CH. KOPP, Freiburg/Br.: Vergleichende quantitative Magnesium-Bestimmungen in biologischem Material, speziell im Blutserum.*

Bei biochemisch-analytischen Arbeiten über die „Normalwerte“ von Organ- und Blutbestandteilen fällt auf, daß die Schwankungsbreite sehr groß ist. Auf Grund theoretischer Überlegungen sind diese Schwankungsbreiten bei einem normal arbeitenden Organismus nicht verständlich.

Es wurden drei Methoden (Colorimetrische Bestimmung nach Fällung des  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , Titangelb und komplexometrisch), zur Magnesium-Bestimmung angewandt, wobei jede Methode mit ein und demselben Blutserum und von jeweils drei chemisch-technischen Assistentinnen ausgeführt wurde. Die drei Methoden ergaben drei Mittelwerte (1,80; 2,07; 2,34). Die Schwankungsbreiten oder Grenzwerte entsprechen den in der Literatur angegebenen. Der Magnesium-Gehalt des Blutserums dürfte zwischen 1,80 und 2,00 mg % liegen. Für Routineuntersuchungen ist eine verlässliche Methode dringend notwendig.

*A. NEUBERGER, E. SCHÖFFMANN und K. HERKENHOFF, Duisburg: Die schnelle Untersuchung von Erzen und ähnlichen Stoffen<sup>99</sup>.*

Es wurde über ein Verfahren berichtet, mit dem es möglich ist, in Erzen, Schlacken und ähnlichen Stoffen in einer Einwaage von 0,25 g oder 1 g, die mit Borax aufgeschlossen wird, die wichtigsten Bestandteile, wie Eisen, Mangan, Silicium, Aluminium, Titan, Calcium, Magnesium, Phosphor, Kupfer, Chrom, Nickel, Blei, Vanadium, Kobalt und Arsen photometrisch, bzw. flammenphotometrisch zu bestimmen. Der Gang einer Erzanalyse wird beschrieben, ohne auf Einzelheiten der photometrischen oder flammenphotometrischen Bestimmungsverfahren der verschiedenen Elemente einzugehen. Für die quantitative Ermittlung der vorerwähnten Einzelbestandteile werden aus einem in Säure gelösten Boraxaufschluß aliquote Anteile genommen, und nach entsprechender Behandlung gemessen.

*B. SANSONI, Marburg/L.: Reduktion von Metallionen an Redoxaustauschern.*

Metallionen können an Redoxaustauschern zu niedrigwertigen Ionen reduziert und anschließend oxydometrisch bestimmt werden. Als Beispiel wurde die cerimetrische Bestimmung von Eisen(III) eingehend mit K. Dorfner und W. Wigand untersucht. Bei geeigneten Redoxpotentialen erfolgt Reduktion bis zum Metall. Dieses bleibt im feinporigen Schwamm des Austauschergerüsts haften und kann von nicht gebundenen, unedleren Ionen oder Verbindungen quantitativ abgetrennt werden<sup>100</sup>. Es ließen sich die Ionen der edleren Metalle bis hinunter zum Cadmium abscheiden und abtrennen<sup>101</sup>. Ausführlich wurde über die Abscheidung, Spurenreicherung, Abtrennung und Wiedergewinnung von Kupfer berichtet. Der Durchlauf von radioaktiven Kupfer-64-Lösungen enthielt weniger als 1 ng Kupfer. Die Abscheidung ist zunächst unabhängig von Ionenaustauschgleichgewichten und daher noch aus hoch konzentrierten Fremdsalz- und bis zu 1–2 n mineralsauren Lösungen möglich. Durch Oxydationsmittel und Komplexbildner lassen sich häufig die fein verteilt abgeschiedenen Metalle eluieren und wiedergewinnen<sup>101</sup>.

Chromatographische Anwendung der Metallabscheidung ermöglicht in geeigneten Fällen die Ausbildung getrennter Zonen und damit Trennungen edler Metallionen untereinander. Dazu genügt bereits ein geringer Unterschied der Redoxpotentiale oder unterschiedliche Abscheidungskinetik. Als Beispiele wurden Gold, Kupfer, Nickel und andere durch diese neue Reduktionschromatographie getrennt.

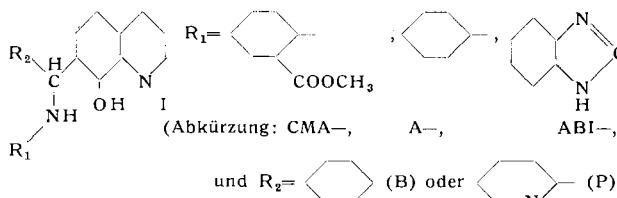
<sup>99</sup> Archiv Eisenhüttenwes. 29, 547 [1958]; 31, 91 [1960].

<sup>100</sup> B. Sansoni, Dissertation München 1956; Chem. Tech. 10, 580 [1958].

<sup>101</sup> K. Dorfner, Dissertation Marburg/Lahn 1959.

F. UMLAND und K.-U. MECKENSTOCK, Hannover:  
Verteilung von Metallchelaten mit in 7-Stellung substituiertem 8-Hydroxychinolin.

Verschiedene 7-Derivate des Oxins vom Typ I<sup>102</sup>) mit



reagieren unter Bildung extrahierbarer Chelate nur noch mit zweiwertigen Metallen. Die Extrahierbarkeit der Metallchelate des CMAB-Oxins mit Chloroform nimmt in der Reihe Cu, [VO(OH)]<sup>2+</sup>, Hg, Co, Zn, Pb, Ni, Mn, Cd, [Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, Mg ab. Pd, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Be reagieren nur sehr langsam und können praktisch als nicht-extrahierbar gelten. Die Extrahierbarkeit des Mg mit den verschiedenen Komplexbildnern nimmt zu in der Reihe CMAB-, AB-, CMAP-, AP-, ABIB-, ABTP-Oxin. Die Reihenfolge gilt nicht streng für alle Metalle, so wird z. B. mit Hg<sup>2+</sup> beim AP-Oxin ein Maximum der Extrahierbarkeit erreicht. Die weniger stabilen Komplexe vermögen noch NH<sub>3</sub> anzulagern, z. B. die Mg-Komplexe der gesamten Reihe, vom Ni nur die CMAB- und AB-Oxinate. Als Maß für Stabilität und Extrahierbarkeit der Komplexe und damit für die Trennbarkeit der Metalle eignet sich der negative Logarithmus pE der sog. Extraktionskonstanten<sup>103</sup>) dividiert durch den stöchiometrischen Faktor n:  $\frac{pE}{n} = pH + \log [HB]_0$ . Dieser Ausdruck gibt den pH-Wert der 50%igen Verteilung an für den Fall, daß die Komplexbildnerkonzentration in der organischen Phase [HB]<sub>0</sub> = 1 ist. Die neuen Reagentien ermöglichen spezifische Extraktionen und photometrische Bestimmungen für Cu und Pb, nahezu spezifische für V (nur große Mengen Cu stören) und Mg (Pb stört) sowie Bestimmungen kleiner Mengen Ni in Co und Zn in Cd.

JOACHIM WAGNER, Halle/Saale: Die gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Aminosäuren.

Das Endziel der vom Vortr. beschriebenen gaschromatographischen Arbeiten soll die quantitative Bestimmung der essentiellen Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten sein. Die erste Voraussetzung dafür ist die Darstellung leicht verdampfbarer Aminosäure-Derivate, die in Art und Menge stets reproduzierbar sind. Vortr. untersuchte zunächst die Umsetzungen der Aminosäuren mit salpetriger Säure, die Veresterungen mit Diazomethan und die N-Acetylierung mit Trifluor-essigsäureanhydrid. Die N-Trifluoracetyl-aminoäuren wurden noch in ihre Methylester überführt. Die gaschromatographische Trennung der N-Trifluoracetylaminosäuremethylester gelang für die neutralen Aminosäuren gut, die entsprechenden Umsetzungsprodukte der basischen Aminosäuren sind noch zu schwer flüchtig. Die Derivate wurden in allen Fällen in einer Vakuumpippe getrennt. Zur quantitativen Auswertung diente zunächst nur ein relativer Vergleich.

### GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie

HANS BODE, Frankfurt/M.: Zukünftige Aufgaben der technischen Entwicklung auf dem Gebiet der elektrochemischen Stromquellen<sup>103a</sup>).

Ausgehend von den heute an die ortsfesten und beweglichen Stromquellen gestellten Aufgaben wurde untersucht, wieweit Möglichkeiten einer weiteren Entwicklung gegeben sind. Dabei wurden sowohl Fortentwicklung bei den konventionellen Batterien als auch neuartige Anforderungen für Spezialzwecke, die durch die moderne technische Entwicklung erforderlich sind, diskutiert.

P. DROSSBACH, München: Anodenprozesse bei der Elektrolyse gesmolzener Salze<sup>104</sup>).

C. DROTSCHMANN, Utrecht: Das Prinzip der Depolarisation positiver Elektroden galvanischer Zellen<sup>105</sup>).

Es wird vorgeschlagen, die Depolarisier-Aktivität der positiven Elektrode zu definieren durch:

$$\frac{dn}{dt}$$

d. h. die in der Zeit dt maximal aufnehmbare Zahl n von Elektronen.

Depolarisation der Elektrode ist nur möglich, wenn in der Elektrode ein Elektronenacceptor anwesend ist, die — vom äußeren

<sup>102</sup>) Angew. Chem. 71, 373 [1959].

<sup>103</sup>) Z. analyt. Chem. 173, 211 [1959].

<sup>103a</sup>) Erscheint in überarbeiteter Fassung in Chemie-Ingenieur-Technik.

<sup>104</sup>) Erscheint in überarbeiteter Fassung in Chemie-Ingenieur-Technik.

<sup>105</sup>) Erscheint in J. Batteries-Fachbl. Batterien 14, Nr. 4 [1960].

Stromkreis her eintreffenden — Elektronen dicht genug an den Elektronenacceptor herangebracht werden, und wenn gleichzeitig Kationen aus dem Elektrolyten an die Berührungsstellen: Elektronenacceptor und Elektronenleiter herankommen.

Im Leclanché-Element sind die Mn<sup>4+</sup>-Ionen des Braunsteins der Elektronenacceptor. Sie werden bei Stromlieferung des Elements zu Mn<sup>2+</sup> reduziert. Im Mangan(x)oxyd-Gitter stellt sich ein Gleichgewicht ein, das bei Mn<sup>4+</sup>  $\geq$  Mn<sup>2+</sup> liegt. Sobald dieses Gleichgewicht erreicht ist, ist das Mangan(x)oxyd

unter den Bedingungen des Leclanché-Elements nicht mehr elektrochemisch wirksam. Durch Zusatz von Mn<sup>2+</sup>-Ionen kann man das Gleichgewicht stören und dadurch eine bessere Ausnutzung der Elektrodenmasse erreichen.

P. EHRЛИCH, R. D. UHLLEIN und H. KÜHNEL, Gießen: Über die elektrolytische Abscheidung von Titanmetall aus Salzschmelzen mit löslicher Anode (vorgebr. von H. Kühnl).

Es wurde die Konstruktion einer etwa 2 kg Schmelze fassenden, mit einer Vorrichtung zum Ausschleusen der Kathoden versehenen Labor-Elektrolyse-Zelle beschrieben, die sich zum Studium der elektrolytischen Abscheidung von festen Metallen unter Inertgas eignet. Sie ist bis 1000 °C brauchbar.

Damit wurde unter Verwendung einer löslichen Anode aus unlegiertem Titanschrott die Abscheidung von Titanmetall aus einer NaCl-Schmelze mit 1,5—4,0 % gelösten niederen Titanchloriden untersucht. Nachdem durch Einführung einer Kathodenabschirmung Störungen durch die Ausbildung von Metallfolien an der Oberfläche der Schmelze unterbunden waren, wurden sehr reine, grobkristalline Abscheidungen von etwa 20 g erzielt, die nach dem Einschmelzen Brinellhärten von 60 bis 80 zeigten. Die Verwendung von verschiedenen Stromstärken, periodisch umgepoltem Gleichstrom oder Gleichstrom mit überlagertem 50-Hz- oder 800-kHz-Wechselstrom ergab keine Unterschiede in der Reinheit der Abscheidungen.

Die analytische Kontrolle von Schmelzproben zeigte, daß der Elektrolyt beliebig lang verwendbar ist. 4—8 % des ursprünglich als TiCl<sub>2</sub> zugesetzten, in der Schmelze gelösten Titans liegen in der dreiwertigen Stufe vor.

O. EMERT, Duisburg: Probleme der elektrolytischen Gewinnung und Raffination von Metallen aus wässrigen Lösungen.

Die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen gehört in ihren großtechnischen Anwendungen, vor allem zur Raffination von Kupfer und zur Gewinnung von Zinkmetall, zu den ausgereiften Verfahren der Metallurgie. Man beherrscht auch die kathodischen Abscheidungsbedingungen, um gegebenenfalls Metalle in Pulverform gewinnen zu können.

Die Galvanotechnik verfügt über empirisch gefundene Methoden, Metalle kathodisch in gewünschter Oberflächenbeschaffenheit, glänzend oder matt, abscheiden zu können. Nach empirischen Regeln kann man auch Metall-Legierungen elektrolytisch gewinnen, die Mitabscheidung von Metallen durch die Zusammensetzung der Lösung beeinflussen und damit die Elektrolyse als eine metallurgische Stufe in der Darstellung von Metallen verwenden, wenn auch die theoretische Berechnung auf Grund der bekannten Daten noch nicht möglich ist. In steigendem Maße benutzt man hierzu neben anorganischen in neuester Zeit organische Zusätze, wie sie ähnlich beim Korrosionsschutz als Inhibitoren dienen.

Besondere Bedeutung kommt der Elektrolyse bei der Gewinnung reinster Metalle und Halbleiter zu. Hier wird die Anwendung durch die großen Fortschritte in der Herstellung genau anpassbarer und wirtschaftlicher Gleichrichter begünstigt. Vielfach läßt sich vorteilhaft eine Elektrolyse mit flüssigen Elektroden anwenden. Weitere Fortschritte sind durch eine Gegenstromelektrolyse zu erwarten.

H. GERISCHER, Stuttgart: Zum Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung von Metallen in wässriger Lösung.

Es wurde ein Überblick gegeben über kinetische Probleme des elektrolytischen Kristallwachstums, die mit dem Auftreten von Zwischenprodukten im Reaktionsablauf zusammenhängen. Die Notwendigkeit, daß derartige Reaktionen über definierte Zwischenzustände ablaufen, ergibt sich unmittelbar aus der Tatsache, daß in der Bruttoreaktion eine große Zahl chemischer Bindungen gelöst und neu gebildet werden muß, was nur in mehreren Reaktionsschritten möglich ist.

Solche Zwischenprodukte lassen sich z. B. bei der Abscheidung komplex gebundener Ionen direkt als chemische Individuen (Komplex-Ionen mit niedriger Koordinationszahl) nachweisen<sup>106</sup>). Für das Kristallwachstum spielen adsorbierte Oberflächenatome eine

<sup>106</sup>) Vgl. Angew. Chem. 68, 20 [1956].

entscheidende Rolle, die durch die Wechselwirkung mit Bestandteilen der Lösung stabilisiert werden. Sie treten daher an der Grenzfläche Metall/Lösung bei viel tieferer Temperatur in Erscheinung als an der Grenzfläche Metall/Gas. An einer Silber-Oberfläche in wässriger  $\text{AgClO}_4$ -Lösung beträgt die Menge der Ag-Atome an der Oberfläche bei  $25^\circ\text{C}$  schon ca. 0,5 % einer vollen Atomschicht.

Diese Ag-Atome können zu den Halbkristallen wandern und sich dort anlagern. Das ist der normale Kristallwachstumsvorgang. Mit zunehmender Entfernung von den Wachstumsstellen bewirkt die kathodische Polarisierung jedoch eine entsprechende Übersättigung, die schließlich zur Keimbildung führen kann und damit neue Wachstumsstellen erzeugt. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Wirkung von Inhibitoren nicht nur in der Blockierung von Wachstumsstellen gesehen werden darf, sondern daß Inhibitoren nach den Vorstellungen von Bliznakoff und von Stranski<sup>107)</sup> gleichzeitig die Keimbildung sehr erleichtern können. Dieser letztere Effekt dürfte für das Verständnis vieler Inhibitionsphänomene und vor allem wahrscheinlich der Vorgänge bei der Erzeugung glänzender Metallniederschläge wichtig sein.

*H. GINSBERG, Bonn: Probleme der elektrolytischen Gewinnung von Metallen aus Schmelzen, aufgezeigt an der Schmelzflusselektrolyse des Aluminiums.*

Über die Zustände der Salzschmelzen der Systeme  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  und  $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  unter der Bedingung der Aluminium-Elektrolyse ist noch wenig bekannt. Auch hat man noch keine sicheren Anhaltspunkte darüber, wie sich der Stromtransport im Elektrolyten tatsächlich vollzieht. Durch Verwendung der Röntgenanalyse und der Differentialthermoanalyse konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß der Lösungsvorgang des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Kryolith über eine Umsetzung zu Natriumaluminat verläuft, also gewissermaßen ein Aufschluß stattfindet, während man bisher eine feste Lösung unter Mischkristallbildung zwischen Kryolith und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  annahm. Mit diesem Befund stimmt auch gut die Beobachtung überein, daß die „Aufschließbarkeit“ von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im System  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  mit zunehmendem NaF-Gehalt der Schmelze ansteigt.

Auf Grund der bisher vorliegenden Kenntnisse ist ferner anzunehmen, daß Aluminium-Ionen nur in sehr geringer Konzentration auftreten und wahrscheinlich auch nur in unmittelbarer Nähe der Kathode. Im übrigen wird das bei diesen Systemen auf Grund röntgenographischer Beobachtungen bevorzugt auftretende Zerfallsprodukt  $\text{NaF}$  primär  $\text{Na}^+$ -Ionen liefern. Als Anionen sind wiederum primär Fluor-Komplexe anzunehmen.

Die Reduktionsenthalpien und Reduktionswärmen für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , fest und gelöst in Kryolith, wurden neu berechnet und anhand dieser erneut aufgezeigt, daß bei dem Prozeß nicht nur die Reaktionsarbeit aufgebracht, sondern auch die Reaktionswärme zugeführt werden muß.

Anhand des betrieblichen Anodenverbrauches wurden Ausbeuteberechnungen vorgenommen und mit den praktischen Betriebsergebnissen in Übereinstimmung gefunden.

Eine Wärme- und eine Energiebilanz wurden aufgestellt und auf Grund dieser der technische und theoretische Wirkungsgrad der Elektrolysezelle abgeschätzt.

*N. IBL, Zürich: Probleme des konvektiven Stofftransports bei der Elektrolyse.*

Bei jeder Elektrolyse treten in der Nähe der Elektroden Konzentrationsänderungen der elektrolysierten Lösung auf. Die Vorgänge des Stofftransports (elektrische Wanderung, Diffusion, Konvektion) bestimmen die Größe des sich einstellenden Konzentrationsunterschiedes zwischen Elektrodenoberfläche und Innerem der Lösung sowie die Größe des Grenzstroms, welcher der maximalen Geschwindigkeit entspricht, mit der ein elektrochemischer Prozeß bei gegebenen Rührverhältnissen ausgeführt werden kann. Die Kenntnis der bei vorgegebenem Strom auftretenden Konzentrationsänderungen an den Elektroden ist dabei deshalb von Bedeutung, weil die Zusammensetzung der Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektrode den Ablauf der Elektrokristallisation, so etwa die Vorgänge der Elektrokristallisation, wesentlich beeinflussen kann.

Die Theorie des konvektiven Stofftransports bei der Elektrolyse hat wesentliche Fortschritte gemacht. Die Grenzschichttheorie gestattet bei einfacheren Strömungsverhältnissen den Grenzstrom, bzw. die bei einem bestimmten Strom vorkommenden Konzentrationsänderungen, vollständig zu berechnen, ausgehend von allgemeinen Eigenschaften des Systems (Diffusionskoeffizient, Viskosität usw.). Im allgemeinen wurde sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt. In einzelnen Fällen ist es möglich, die Theorie bei Verhältnissen, wie sie in der Technik vorliegen, anzuwenden. Im allgemeinen sind allerdings die Strö-

mungsverhältnisse bei der industriellen Elektrolyse zu kompliziert und einer genaueren theoretischen Behandlung zur Zeit nicht zugänglich. Aber auch dann ist ein vertieftes Verständnis des Mechanismus des Stofftransports häufig wichtig, indem es gestattet, gewisse Erscheinungen zu deuten oder wenigstens qualitativ vorauszusagen.

Einige aus der Theorie sich ergebenden Schlußfolgerungen wurden diskutiert. Im allgemeinen hängt z. B. die Grenzstromdichte von der Größe der Elektrode ab, was bei Problemen des Übergangs vom Laboratoriumsmaßstab auf technische Dimensionen von Bedeutung ist. An einem Beispiel wurde gezeigt, daß hydrodynamische Effekte u. U. eine Veränderung des elektrochemischen Prozesses (z. B. der Struktur eines abgeschiedenen Metalls) längs ein und derselben Elektrode auch bei symmetrischer Geometrie hervorrufen können. Die Wirksamkeit verschiedener Arten der Rührung wurde verglichen (natürliche Konvektion, rotierende Elektroden, gasentwickelnde Elektroden). Es zeigt sich, daß die durch Dichteunterschiede hervorgerufene natürliche Konvektion trotz der geringen Strömungsgeschwindigkeiten verhältnismäßig sehr wirksam ist. Die effektive Dicke der Diffusionsschicht beträgt, je nach Art der Rührung, etwa 0,002 bis 0,4 mm.

*K. NAGEL, Erlangen: Theoretische Grundlagen elektrochemischer Stromquellen.*

Vortr. gab eine Übersicht über die wichtigsten Überlegungen für den Bau möglichst reversibel arbeitender elektrochemischer Zellen.

*F. PAWLIK, Berlin-Charlottenburg: Konstitution von Elektrolyseschlamm der Kupferraaffinations-Elektrolyse.*

Schlämme der Kupferraaffinationselektrolyse enthalten zahlreiche Verbindungen. Insbesondere kann Silber elementar, als  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuAgSe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$  oder u. U. als  $\text{AgCl}$  auftreten. Kupfer liegt in den Verbindungen  $\text{CuAgSe}$ , Kupferglimmer,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Kupferarsenat,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  sowie in geringem Umfang als  $\text{Cu}_2\text{O}$  und in elementarer Form als Staubkupfer vor. Blei tritt als  $\text{PbSO}_4$  sowie in Form mehrerer Antimonate, insbes. als  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ , und eines Arsenates im Elektrolyseschlamm auf. Zinn liegt als  $\text{SnO}_2$  vor. Nickel wurde als  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiO}$  sowie als im Kupferglimmer gebunden nachgewiesen. Antimon und Arsen treten außer in den genannten Antimonat- und Arsenat-Bindungen weiterhin in Form basischer Salze wechselnder Zusammensetzung, als  $\text{Sb}-\text{As}$ -Verbindung noch unbekannter Struktur sowie als freies Antimon- und Arsenoxyd auf. Zink wurde als  $\text{ZnO}$  nachgewiesen.

Bei der Untersuchung treibender und abgesetzter Schlämme ergab sich, daß die diesen zugrunde liegenden  $\text{As}-\text{Sb}-$  „Verbindungen“ röntgenamorph sind und einen Teil ihres As-Gehaltes leicht abgeben können.

*A. v. PICHLER, Duisburg: Die technische Bedeutung der Abscheidespannung bei der elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff.*

Die Bedeutung der Abscheidespannung  $U_z$  für  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  liegt darin, daß ihre Größe maßgebend für die zur Zerlegung des Wassers aufzuwendende elektrische Arbeit ist und daß sie Grundlagen für die energetische Betrachtung dieses Prozesses gibt. So ist z. B. der Energiebedarf einer Düngemittelfabrik, deren  $\text{H}_2$  elektrochemisch gewonnen wird, zu etwa 85 % durch die  $\text{H}_2$ -Erzeugung bedingt.

Die Stromausbeute beträgt bei modernen Elektrolyseuren etwa 99 %. Gemäß dem Faradayschen Gesetz kann  $U_z$  praktisch als Maß für den spez. Energiebedarf zur Erzeugung des  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  genommen werden. Stromspannungskurven zeigen, daß die Stromdichte einen wesentlichen Einfluß auf den Energiebedarf hat. Die Herabsetzung der Stromdichte ist möglich durch entsprechende Formung der Elektroden und durch chemische Behandlung der Oberfläche. Darüber hinaus lassen sich günstigere Zellenspannungen durch Vergrößerung der geometrischen Oberfläche (Zellenquerschnittsvergrößerung) erzielen. Das kann erreicht werden durch a) mehr Zellen, b) vergrößerte Zellenfläche. Bei a) wachsen die Kosten praktisch proportional, bei b) ist die Vergrößerung in der Höhe am günstigsten, wobei nur etwa 50 % der bei a) anfallenden Kosten auftreten.

Die zugeführte elektrische Energie wird aus der Zelle teils durch das erzeugte Gas (Wärmeinhalt des Gases, Enthalpie), teils durch die im Dampf des Gases enthaltene Wärme, durch Strahlung und Konvektion an der Oberfläche der Zelle und schließlich durch Elektrolytkühlung abgeführt. Jeder Betriebstemperatur entspricht ein Punkt, bei dem das Wärmegleichgewicht vorhanden ist, d. h. der Apparat hält sich ohne Kühlung auf Betriebstemperatur. Bei Belastungssteigerungen muß der Elektrolyt gekühlt werden.

Der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs kann aus dem Verhältnis der theoretischen Zersetzungsspannung zur freien Energie, d. h. zur tatsächlich aufgewandten, errechnet werden. Vielfach wird jedoch

<sup>107)</sup> O. Knacke u. I. N. Stranski, Z. Elektrochem. 60, 816–822 [1956]; I. N. Stranski, Bull. Soc. franc. Minéralog. Cristallogr. 79, 360 [1956] u. R. Laermann u. I. N. Stranski: Growth and Perfection of Crystals, New York John Wiley & Sons, Inc., Seite 427.

die Enthalpie (Heizwert des Gases) anstelle der theoretischen Zersetzungsspannung als Grundlage zur Berechnung des Wirkungsgrades herangezogen.

Die Zellenspannung der Wasserelektrolyse hat sich einem Optimum genähert. Eine weitere Verbesserung könnte durch Erhöhung der Betriebstemperatur bei der Druckelektrolyse erreicht werden.

**K. J. VETTER**, Berlin-Dahlem: *Zur Kinetik der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff.*

Die bei der technischen Wasserelektrolyse wichtige Wasserstoff- und Sauerstoff-Überspannung hängt von dem Reaktionsmechanismus beider Vorgänge ab. Da die kathodische Wasserstoff-Entwicklung und die anodische Sauerstoff-Entwicklung unabhängig voneinander ablaufen, müssen sie getrennt behandelt werden.

An der Wasserstoff-Elektrode wurden die *Volmer*-Reaktion  $H^+ + e^- \rightarrow H$  bzw.  $H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$ , die *Heyrovský*-Reaktion  $H + H^+ + e^- \rightarrow H_2$  bzw.  $H + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$  und die *Tafel*-Reaktion  $2H \rightarrow H_2$  in Form des *Volmer-Heyrovský*- und des *Volmer-Tafel*-Mechanismus behandelt. Für einige Spezialfälle wurden unter Berücksichtigung des Bedeckungsgrades  $\Theta$  die theoretischen Stromdichte-Überspannungsbeziehungen diskutiert, die in diesen Fällen auf *Tafel*-Geraden  $\gamma = a + b \log i$  mit verschiedenen Neigungen ( $b = 118 \text{ mV}$ ,  $29,5 \text{ mV}$  und  $39,3 \text{ mV}$  beim Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0,5$ ) führen. Aus der pH-Abhängigkeit der Überspannung kann geschlossen werden, ob die *Volmer*- bzw. *Heyrovský*-Reaktion am  $H^+$ -Ion oder an der  $H_2O$ -Molekel angreift. Der Einfluß mehrerer Variablen wurde kurz behandelt.

Bei der anodischen Sauerstoff-Entwicklung stehen zwei Arten von Reaktionsmechanismen zur Diskussion. Bei der einen Art nimmt man als Zwischenprodukt eine oxydatische Deckschicht an, die  $O_2$  abspaltet und die darauf elektrochemisch nachgebildet wird. Die andere Art besteht aus Redoxreaktionen zwischen Substanzen im Elektrolyten an einer oxydatischen Deckschicht als Elektrodenmaterial. Diese Substanzen können gewisse Radikale, wie  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $O_2^-$  usw. sein. Es werden experimentell *Tafel*-Geraden mit  $b$ -Faktoren um  $100 \text{ mV}$  festgestellt. Die Größe der Überspannung hängt von der anodischen Vorpolarisation (Dicke und Eigenschaften der oxydatischen Deckschicht) ab. Der Einfluß des pH-Wertes auf die Überspannung ist gering. Bei großen Stromdichten treten sprunghafte Überspannungsvergrößerungen auf, die auf Grund von Untersuchungen mit  $^{18}O$  auf Änderungen des Elektrodenmechanismus zurückgeführt werden. Der Einfluß des Elektrodenmetalls wurde diskutiert. Eine sichere Theorie der  $O_2$ -Überspannung kann noch nicht gegeben werden.

**W. VIELSTICH**, Bonn: *Stand der Entwicklung von galvanischen Brennstoffelementen für die elektrochemische Stromerzeugung.*

Das Interesse an Brennstoffelementen hat vor allem in den USA erheblich zugenommen.

Das  $H_2-O_2$ -Element mit wässrigem Elektrolyten und das Hochtemperatur-Element (*Molten Salt Fuel Cell*) (s. Tabelle), das neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid, Methan und andere Kohlenwasserstoffe umzusetzen vermag, sind bekannt. Die Membranelemente (Knallgaselemente mit Ionenaustauschermembranen als Elektrolyt) zeichnen sich durch ihre einfache, kompakte Konstruktion aus. General Electric baut zur Zeit eine kleine, tragbare 200 Watt-Einheit mit 30 hintereinandergeschalteten Zellen dieses Typs. Unter regenerierbaren Zellen versteht man solche, bei denen die Reaktanten kontinuierlich aus den Reaktionsprodukten zurückgewonnen werden. Experimentell näher untersucht hat man z. B. ein  $Li-H_2$ -Element, das mit Lithiumsalzen als Elektrolyt bei  $450^\circ C$  arbeitet. Die Reaktanten werden aus dem gebildeten  $LiH$  durch thermische Spaltung zurückgewonnen. Ein Beispiel für den letzten Typ der Tabelle ist die Alkali amalgam-Sauerstoff-

zelle. Dabei wird dem umlaufenden Quecksilber kontinuierlich Natrium zugegeben, Frischwasser im Gegenstrom geführt und die sich bildende Lauge abgeleitet.

Merkmale und Daten der wesentlichsten Entwicklungen wurden näher diskutiert.

**W. VIELSTICH**, Bonn: *Die Abscheidungsspannung von Wasserstoff bei der Elektrolyse wässriger Lösungen mit Raney-Metallektroden.*

Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen entfällt ein großer Teil der Klemmenspannung auf die Überspannung von Kathode und Anode. In alkalischer Lösung beträgt sie an der Kathode (Wasserstoff-Abscheidung) mit den üblichen Eisen- oder Nickel-Elektroden etwa  $200-300 \text{ mV}$  bei  $1500-2000 \text{ A/m}^2$  ( $6 \text{ n KOH}$ ,  $100^\circ C$ ).

Es wurde gefunden, daß Elektroden mit Raney-Nickel als aktivem Material unter denselben Elektrolysebedingungen nur Abweichungen von  $30-40 \text{ mV}$  vom reversiblen Wasserstoffpotential zeigen<sup>108</sup>). Die lineare Stromspannungskurve läßt auf reine Konzentrationspolarisation schließen. Als aktiver Bestandteil der Raney-Legierung zeigt Nickel bessere Eigenschaften als Kobalt oder Eisen.

Auch bei der anodischen Sauerstoff-Entwicklung wird die Überspannung wesentlich erniedrigt, wenn man die Eisen- oder Nickel-Elektroden durch Raney-Metallektroden ersetzt.

Ein mechanisch festes Elektrodenmaterial erhält man durch Mischen von pulverförmiger Raney-Legierung mit Pulver des reinen, den aktiven Bestandteile der Legierung bildenden Metalles und anschließendem Pressen, Sintern und Herauslösen der inaktiven Komponente (vorwiegend Aluminium) durch heiße Lauge. Verzichtet man auf eine derartige Doppelskelettstruktur, so zerfallen die massiven Raney-Metallektroden unter Elektrolysebedingungen. Ist andererseits ein Nickelblech nur oberflächlich mit Aluminium legiert, so löst sich in der Lauge die aktive Schicht und es bleibt eine Nickelelektrode mit stark aufgerauhter Oberfläche, aber nur wenig verminderter Überspannung zurück<sup>109</sup>).

Bei Verwendung von Doppelskelett-Raney-Nickelelektroden für die Wasserzersetzung benötigt man unter den oben genannten Elektrolysebedingungen statt bisher  $1,8-2,0$  nur  $1,45-1,6$  Volt Klemmenspannung. Wird die Wasserelektrolyse mit einem  $H_2-O_2$ -Brennstoffelement gekoppelt, das den gespeicherten Wasserstoff und Sauerstoff wieder in elektrische Energie umzusetzen vermag, so erhält man bei Annahme einer Arbeitsspannung des Elementes von  $0,85$  Volt nunmehr einen Speicherwirkungsgrad von mehr als  $50\%$  ( $\gamma = \frac{0,85}{1,45} \approx 60\%$ ). Zersetzung und Energierückgewinnung sind in einer Zelle möglich, wenn man entweder die beiden Elektroden durch eine Ionenaustauschermembran als Elektrolyt von einander trennt oder sog. „Ventilelektroden“<sup>110</sup>) als Abscheidungs- und Diffusionselektroden verwendet.

Die beschriebene reversible Wasserstoff-Abscheidungselektrode aus Raney-Nickel ist auch bei anderen Elektrolysen vorteilhaft, so bei der Chloralkalielektrolyse und bei der Deuterium-Anreicherung in einer Zelle mit zwei Wasserstoff-Elektroden<sup>111</sup>). Der HD-Trennfaktor für Raney-Nickel liegt bei natürlichen Deuterium-Konzentrationen zwischen 6 und 8.

**CARL WAGNER**, Göttingen: *Theorie und Experiment in der elektrochemischen Verfahrenstechnik.*

Für die elektrochemische Verfahrenstechnik sind Probleme des Stoffübergangs und der Stromdichteverteilung an Elektroden von besonderem Interesse. Der Vortrag gab eine Einführung in die Problemstellung und zugleich einen Überblick über theoretische

<sup>108</sup>) E. Justi, A. Winsel, G. Grüneberg, H. Spengler u. W. Vielstich, DAS 1065821.

<sup>109</sup>) Maschinenfabrik Oerlikon, DRP. 592130.

<sup>110</sup>) E. Justi u. A. Winsel, Abh. Mainzer Akad. Wiss. 1959, 735.

<sup>111</sup>) W. Vielstich u. A. Winsel, DBP. 1023017.

	$H_2-O_2$ (wässriger Elektrolyt)	$H_2-O_2$ (Membran)	Hochtemperatur	Regenerierbar	Metallumsatz
System	National R. a. D. Co.	National Carbon Co.	General Electric Co.	Universität Amsterdam	Mine Safety App. Res.
	Bacon	Kordesch	Grubb-Niedrach	Ketelaar	Shearer, Werner
	Ni/KOH/	C-Pt/KOH/	Pt-Pt/H <sup>+</sup> -Membran/Pt-Pt	$H_2-Pt^*/Li$ ; Na-K-Carbonat/	$H_2-Me/LiCl/Li$
	Li-Ni-Oxyd	C-Ag		$Ag-O_2-CO_2$	
Arbeitsbedingungen	200-240 °C	20-80 °C	Raumtemperatur	450 °C	45 °C
	20-40 atü	1-5 atü	Atmosphärendruck	Atmosphärendruck	1 atü
EMK (Volt)	1,0-1,15	0,95-1,1	1,0-1,1	0,9-1,2	1,95
				0,3-0,66	
Langzeit-Versuch (Std.)	1500	8000	10000	4500	280
	500	20	3	10-100	bis 150
Arbeitsspannung (Volt)	0,6	0,8	0,9-0,8		0,4

\*) Daneben auch  $CH_4-H_2O/Ni$  und  $CO-CO_2/Ni, Fe$ .

und experimentelle Möglichkeiten zu ihrer Lösung. (Im Anschluß an den vom Vortr. in der Chemie-Ing.-Techn. 32, 1 [1960] veröffentlichten Aufsatz „Theorie und Experiment in der elektrochemischen Verfahrenstechnik“, wird voraussichtlich in einiger Zeit eine ausführliche Fortsetzung erscheinen.)

### **GDCh-Fachgruppe Anstrichstoffe und Pigmente**

*P. BAUR*, Köln: *Illusion und Wirklichkeit in der Lackmalerei*.

Das 18. Jahrhundert schuf in beispiellosem Phantasie Bau- und Kunstwerke. Gestiegerte Anforderungen förderten die technische Entwicklung. In Nachahmung chinesischer Lacke findet man erste brauchbare Lackrezepte. Viele Kunstwerke zeigen eine verblüffende Haltbarkeit. Ihr Alter bedingt jedoch Vergilbung, Glanzverlust und Verstaubung, wodurch Probleme der Restaurierung und Renovierung entstehen, die an Lack à la porcelaine, Marmorimitation, Intarsienmalerei, Faßmalerei und Lasurarbeiten erläutert wurden.

*G. W. BECKER und K. FRANKENFELD*, Braunschweig: *Dynamisch-elastische Eigenschaften von Lackfilmen*.

Es wurde über ein Meßverfahren berichtet, das zur Bestimmung der dynamisch-elastischen Kennwerte (Elastizitätsmodul und zugehöriger Verlustfaktor) von Lacken an dünnen Filmen auf fester (metallischer) Unterlage entwickelt wurde. Hierbei wird aus dem Biegeschwingungsverhalten eines an einem Ende fest eingeklemmten dünnen Metallstreifens ohne und mit Lackierung auf die Eigenschaften des Lackfilms geschlossen. Die Apparatur eignet sich für Untersuchungen im Frequenzbereich von etwa 10 bis 1000 Hz bei Temperaturen bis 100 °C. Erste Messungen haben gezeigt, daß das Verfahren die Bestimmung der dynamisch-elastischen Kennwerte von Lacken an Filmen von mindestens 25 µm Dicke mit befriedigender Genauigkeit erlaubt.

*ANNI BERGER*, Leverkusen: *Überblick über Methoden und Anwendungsmöglichkeiten von Farbmessungen<sup>112</sup>*.

*J. D'ANS und V. GROOPE*, Berlin-Steglitz: *Der Korrosionsschutz durch Pigmente<sup>113</sup>*.

Pigmente, die in den Anstrichen chemisch verändert werden können, vermögen auf dem Grundmetall Deckschichten von hohem elektrischen Widerstand auszubilden, die korrosionsschützend sind. Untersuchungen mit Chromsäure und mit Chromat-Pigmenten haben diese Auffassung voll bestätigt. Zum Schutz ist eine ständige minimale Zufuhr des Deckschichtmittels, also eine ausreichende Konzentration an Chromsäure erforderlich, um die auftretenden Korrosionsstellen zu schließen. Daher schützen Blei- und Bariumchromate, die schwerlöslichen der Chromate, nicht ausreichend, obwohl Bleichromat den höchsten pH-Wert der Chromate in Lösung aufweist. Wenig lösliche Phosphate verbessern den Schutz durch Chromat-Pigmente und aktivieren durch doppelte Umsetzungen die schwerlöslichen. Neben Korrosionsversuchen wurden Messungen des elektrischen Widerstandes und Potentialmessungen benutzt, um die Art und den zeitlichen Ablauf des Schutzes zu verfolgen. Diese Messungen geben Aufschluß über den Anteil der Deckschichten am Korrosionsschutz und über die Eignung und Güte der Bindemittel.

*R. H A U G*, Stuttgart: *Untersuchung über die Lichtechnheit organischer Pigmente*.

Vier organische Pigmente, zwei gelbe und zwei rote, wurden mit Titanioxyd R in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemischt, wobei die Konzentration an Buntpigment in einer geometrischen Reihenfolge abnahm. Diese Pigmentmischungen wurden mit einem Alkydharz-Melaminharzbindemittel angerieben und die entstandenen Lackfarben auf Stahltafeln gespritzt und die Anstriche eingearbeitet.

Für jedes Pigmentbindemittelsystem wurden sechs Versuchstafeln hergestellt, welche der Freibewitterung und drei verschiedenen Kurzbewitterungsarten ausgesetzt wurden. Die Kurzbewitterungsarten unterschieden sich in der künstlichen Lichtquelle (Xenonhochdrucklampe, UV-Lampe und elektrische Bogenlampe).

Die Veränderungen der Farben der Versuchstafeln wurden farbmatisch verfolgt. So war es möglich, aus den Farbmessungen die Konzentration an Buntpigment nach verschiedenen Belichtungsperioden zu bestimmen und die Abnahme der Buntpigmentkonzentration durch die Belichtung in Abhängigkeit von der Lichtsumme, gemessen in Kiloluxstunden, darzustellen. Bei gut lichtechten Buntpigmenten erhält man formal ähnliche Beziehungen wie bei einer monomolekularen Reaktion. Bei schlecht lichtechten Pigmenten fällt die Buntpigmentkonzentration schnell ab. Diese

Pigmentkonzentrations-Lichtsummenkurven sind für ein Pigmentbindemittelsystem charakteristisch und gestatten eine einfache Vergleichsmöglichkeit der Lichtechnheit von Pigmentbindemittelsystemen und unter verschiedenen Bedingungen.

*H. K. R. NIELSEN*, Kopenhagen: *Zur Anwendung der IR-Spektrometrie bei der Untersuchung von Klarlackfilmen*.

Zur IR-Spektroskopie notwendige dünne Klarlackfilme mit recht konstanter und wohldefinierter Dicke können schnell und einfach durch Zentrifugieren des Klarlackes auf geprästen Kaliumbromid-Platten erhalten werden. Durch Probeauftragungen von Klarlacken mit verschiedenen Inhalten an nicht-flüssigen Bestandteilen auf plangeschliffenen Glasplatten und Bestimmung der Schichtdicke läßt sich eine Eichkurve gewinnen, die es ermöglicht, die Auftragsbedingungen so zu wählen, daß eine gewünschte Schichtdicke erzielt wird. Es wurden Anwendungsgebiete dieser Technik dargelegt. Vortr. teilte ferner einige Erfahrungen bei der Anwendung der gewöhnlichen Kaliumbromid-Preßtechnik in der Anstrichmittel-Industrie mit, wobei er besonders Untersuchungen von gehärteten Klarlackfilmen berücksichtigte.

*HANS H. WEBER*, Leverkusen: *Über das Aufhell- und das Deckvermögen von Weißpigmenten*.

Die Theorie von Kubelka-Munk liefert Beziehungen zwischen dem Aufhell- und dem Deckvermögen. Diese sind abhängig von der Lichtstreuung durch das Weißpigment. Führt man als Maß der Lichtstreuung den Streukoeffizienten ein, so ist das Aufhellvermögen das Verhältnis der Streukoeffizienten von zwei Weißpigmenten. Das Deckvermögen ist dem Streukoeffizienten (S) proportional, hängt aber noch von dem Absorptionskoeffizienten (K), dem Untergrund und der Augenempfindlichkeit ab.

Für den Quotienten zweier Streukoeffizienten findet man experimentell annähernd den gleichen Wert, wenn man diesen einerseits aus den Remissionsgraden von Anstrichfilmen über schwarzem und weißem Grund und andererseits aus den Remissionsgraden unendlich dicker Schichten (mit konstantem K) errechnet.

### **GDCh-Fachgruppe Freiberufliche Chemiker**

*W. GABEL*, Bremen: *Reste von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln*.

Das geltende Lebensmittelgesetz klärt, welche Restbestände von technischen Hilfsstoffen und während der Vegetationszeit eingesetzten Schädlingsbekämpfungs- und Pflanzenschutzmitteln zulässig sind. Während der gezielte Zusatz von sonstigen „fremden Stoffen“ ausreichend genau gesteuert werden kann, ist dies bei Pflanzenschutzmitteln kaum möglich, sind doch z. B. die verbleibenden Restmengen von einer Großzahl unterschiedlicher Faktoren abhängig. Im Gegensatz zu anderen Zusätzen sind die Restmengen auch weitgehend der menschlichen Beeinflussung entzogen. Es wird daher nach unschädlichen Mitteln gesucht werden müssen. Eine gesetzliche Regelung höchstzulässiger Toleranzen ist nur durch internationale Vereinbarungen möglich.

*A. GLAS*, München: *Der Handelschemiker als Sachverständiger im Auftrag von Versicherungsgesellschaften, unter besonderer Berücksichtigung der Begutachtung von Transport- und Lagerschäden*.

*J. MILCZEWSKY*, Stuttgart: *Richtlinien für technische Entwicklungsverträge und für Verträge über Verwertung von Erfindungen*.

Bei der Anwendung des Allgemeinen Deutschen Gebührenverzeichnisses für Chemiker (Geb.-Verz.) hat sich für die „Beratenden Chemiker“ das Bedürfnis ergeben, die „Allgemeinen Richtlinien“ des I. Teils durch spezielle Richtlinien für technische Entwicklungsverträge und Verträge über die Verwertung von Erfindungen zu ergänzen. Die Lösung dieser Aufgabe hat neben anderen Vertragstelementen auch auf die Haftungsgrundsätze, die Entwicklungskosten und die Vergütung des beauftragten Chemikers einzugehen. Die Vielgestaltigkeit der Leistungen Beratender Chemiker läßt allerdings die Aufstellung allgemein gültiger Musterverträge nicht zu.

Wenn sich der Chemiker vertraglich verpflichtet hat, für seinen Auftraggeber ein schutzberechtigtes Verfahren auszuarbeiten, sind verschiedene Möglichkeiten einer vertraglichen Regelung denkbar, wie z. B. die Übertragung der Erfindung auf den Auftraggeber (Patentverkauf) oder ein Lizenzvertrag, falls der Chemiker als Erfinder Inhaber des Patents bleiben will. Möglich ist ferner die gemeinsame Verwertung des Patents im Wege eines Gesellschaftsverhältnisses. Die Vergütung des Chemikers richtet sich nach der Art der Inanspruchnahme der Erfindung und bedarf im Einzelfalle einer besonderen vertraglichen Abmachung.

*A. W. RICK*, Remagen: *Bauphysikalische Erkenntnisse bei Flachdächern*.

<sup>112</sup> Vgl. Farbe u. Lack 66, 331 [1960].

<sup>113</sup> Vgl. Angew. Chem. 70, 42 [1958].

## GDCh-Fachgruppe Gewerblicher Rechtsschutz

*H. J. WOLFF*, Frankfurt/M.: *Warengleichartigkeit zwischen Enderzeugnissen einerseits und Hilfs-, Zwischen- oder Vorprodukten andererseits, und zwar im Falle der sog. begleitenden Marke.*

Vortr. erläuterte den Begriff der „begleitenden Marke“: Sie sei ein Warenzeichen, das eigentlich nur zur Kennzeichnung solcher Waren bestimmt sei, die bei der Herstellung nicht weiter zu verarbeitender Waren (Enderzeugnisse) Verwendung finden. Da man die Warenzeichen der betreffenden Vor-, Zwischen- oder Hilfsprodukte jedoch häufig auch an den aus ihnen bzw. unter ihrer Mitverwendung hergestellten Enderzeugnissen anbringe, begleite die Marke jener Ausgangsprodukte also das aus ihnen hergestellte Enderzeugnis auf dem Weg zum kaufenden Publikum. An einer solchen Kenntlichmachung des Enderzeugnisses mit der Marke des Ausgangsproduktes bestehet ein erhebliches wirtschaftliches Interesse, insbesondere erhalte das das Enderzeugnis kaufende Publikum eine Handhabe zur Bildung einer Qualitätsvorstellung. Beispiele: „Nirosta“ als Warenzeichen für Stahllegierungen erscheint auf den daraus hergestellten Messerschmidewaren; „Person“ als Warenzeichen für Polyamid-Fasern wird an textilen Fertigerzeugnissen angebracht.

Ordentliche Gerichte bejahen wegen der besonderen Interessenslage im Fall der begleitenden Marke eine Warengleichartigkeit zwischen Ausgangs- und Hilfsprodukten einerseits und den daraus hergestellten Enderzeugnissen andererseits. Das Patentamt folgt dieser Auffassung nicht, sondern verneint auch im Sonderfall der begleitenden Marke — ebenso wie im Normalfall — grundsätzlich eine Gleichartigkeit zwischen Ausgangsprodukten und den daraus herzustellenden bzw. hergestellten Enderzeugnissen. Diese Diskrepanz zwischen der Rechtsprechung der ordentlichen Gerichte und der des Patentamtes bezeichnete Vortr. als unerfreulich. Insbesondere könnte es vorkommen, daß in ein und demselben Fall ein Widerspruch vom Patentamt wegen fehlender Warengleichartigkeit zurückgewiesen werde, während die Gerichte der anschließenden Löschungsklage stattgäben. Es sei an das Patentamt die Forderung zu stellen, daß es sich der Rechtsprechung der ordentlichen Gerichte anschließe, die dem Sonderfall der begleitenden Marke am ehesten gerecht werde.

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

*J. EISENBRAND*, Saarbrücken: *Über eine neue fluorimetrische Bestimmung von Glycerin in der Weinanalyse* (unter Mitarbeit von *M. Raisch*).

Besonders geeignet ist die Methode der Überführung des Glycerins in Chinolin durch die *Skraupsche Synthese*. Die Methodik von *Reichard* und *Gspahn*<sup>114)</sup> und *Grohmann* und *Mühlberger*<sup>115)</sup> verwendet die gravimetrische Bestimmung des Chinolins als Quecksilberdoppelsalz. Es wurde nun eine fluorimetrische Methode angewandt, welche auf der starken blauen Fluoreszenz des Chinolins in 0,1 n schwefelsaurer Lösung bei Erregung durch die Hg-Liniengruppe bei 313 nm beruht. Es ließen sich so mit Hilfe des Spektral-PMQ II der Firma Zeiss mit Fluorimeteransatz Mengen von  $1 \cdot 10^{-6}$  g/ml bis  $0,1 \cdot 10^{-6}$  g/ml bestimmen. Die Eichkurve ist in diesem Konzentrationsbereich linear. Es werden 0,1 ml Wein mit 0,25 g der Reaktionsmischung (20,0 g Anilinsulfat + 5,0 g Natrium-m-nitrobenzol-sulfonat) im Reagensglas mit eingeschliffenem Steigrohr versetzt. Dann wird dieses in ein auf 150–160 °C gehaltenes Ölbad eingebracht und  $1/2$  h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in einen Wasserdampfdestillierapparat nach *Par-nass-Wagner* übergeführt und nach Zugabe von 70 % Kalilauge in einen 100-ml-Meßkolben bis zur Marke destilliert. Nach Verdünnung fluorimetrischer Vergleich mit einer mit Chinolin hergestellten Eichkurve.

Es ist zu beachten, daß die Ausbeute der Synthese in Übereinstimmung mit der gravimetrischen Bestimmung nur 89 % beträgt, was durch den Faktor 1,12 berücksichtigt wird. Die Methode eignet sich zu Serienbestimmungen.

*K. HEINTZE*, Karlsruhe: *Über die Bildung von Metallchelaten bei Obstkonserven in Weißblechdosen.*

Bei analytischen Untersuchungen von Konserven in Weißblechdosen war bei den Bestimmungen von Eisen und Zinn aufgefallen, daß sie unterschiedlich auf das feste Füllgut und die Aufgußlösung verteilt waren. Dieser Unterschied in dem chemischen Verhalten der beiden aus dem Dosenmaterial gelösten Metalle war besonders stark bei gefärbten Obstkonserven, z. B. Pflaumen oder Zwetschgen, ausgeprägt. Wurden nun die einzelnen Fruchtbestandteile getrennt analysiert, z. B. das Fruchtfleisch und die Schalen, so ergab sich, daß der Anteil an Zinn in den Schalen wesentlich höher als im

<sup>114)</sup> Z. analyt. Chem. 141, 252 [1954].

<sup>115)</sup> Z. Unters. Lebensmittel 103, 177 [1956].

Fruchtfleisch war. Das Eisen verhält sich demgegenüber völlig anders. Hier war das Metall fast gleichmäßig auf feste Substanz und Aufguß verteilt und auch im stark gefärbten Schalenanteil war Eisen nicht wesentlich angereichert.

Wie die Untersuchungen ergaben, bilden Zinn(II)-Ionen bei den in Fruchtkonserven herrschenden sauren pH-Werten (2,5 bis 4) mit Polyphenolen (Anthocyane, Flavenole, Catechinen) sowohl gefärbte als auch farblose schwer lösliche Metallchelate. Bei Eisen(II)-Ionen dagegen war eine Chelatbildung mit Polyphenolen in diesem sauren pH-Bereich nicht oder nur in geringem Umfang feststellbar.

*H. LÜCK*, München: *Veränderungen in Fetten nach Einwirkung ionisierender Strahlen.*

Bei Vergleich der Wirkung von UV-Licht (beschleunigte Autoxydation) und von Elektronen werden folgende Veränderungen an der Luft beobachtet (in beiden Fällen sind vor allem die höher ungesättigten Fettsäuren betroffen):

UV-Licht	Elektronen
trans-Isomerisierung ist meist mit der Bildung von trans-Hydroperoxyden verbunden	echte trans-Isomerisierung der Fettsäuren (ab $10^7$ rad) unabhängig von der Peroxyd-Bildung
trans-Umlagerung vorwiegend über resonanz-stabilisierte C-Radikale in $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung	trans-Umlagerung wahrscheinlich nach Entkopplung der $\pi$ -Elektronen vorhandener Doppelbindungen durch direkte Treffer oder bei der Entstehung neuer Doppelbindungen
Bildung relativ hoher Peroxyd-Mengen und Polymerisation, gleichzeitig Abnahme der Doppelbindungen	relativ niedrige Peroxyd-Konzentrationen, Polymerisation (ab $10^7$ rad), dabei keine oder nur geringe Abnahme der Doppelbindungen
Bildung freier Fettsäuren durch Sekundärreaktionen (nach, Induktionsphase)	Bildung freier Fettsäuren und Carbonyl-Verbindungen direkt durch Molekülspaltung (auch bei $O_2$ -Ausschluß)
starke Thiobarbitursäure-Reaktion	schwache Thiobarbitursäure-Reaktion

*G. PAULIG*, Berlin-Dahlem: *Über infrarotspektrophotometrische Rückstandsbestimmungen von Alodan und Thiodan.*

Das Vorratsschutzmittel <sup>®</sup>Alodan, 5,6-Bis-(chlormethyl)-1,2,3,4,7,7-hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-hepten-2, soll zur Bekämpfung von Kornkäfern in Getreidelagern dienen. Die Bestimmung der Rückstände gelingt durch Abspaltung von HCl mittels alkoholischer KOH, wobei die 5,6-Bis-(methylen)-Verbindung entsteht, deren IR-Spektrum bei  $13,28 \mu$  eine charakteristische Bande aufweist. Die Bestimmung wird nach dem Grundlinienverfahren bei dieser Wellenlänge ausgeführt. Die Reaktion ist pseudomonomolekular; bei  $35^\circ C$  ist die Umsetzung nach wenigen Minuten quantitativ. Lagerungsversuche von einjähriger Dauer mit 3 t Roggen zeigten, daß nach dieser Zeit noch bis zu 60 % der anfangs eingesetzten Wirkstoffmenge unverändert im Getreide vorliegen. Bei dem Insektizid <sup>®</sup>Thiodan, 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-hepten-5,6-bisoxymethylensulfat, führt die Einwirkung von alkoholischer KOH zu einer Sprengung des Ringes. Die Gehaltsbestimmung des als Isomerengemisch vorliegenden handelsüblichen Thiodan gelingt IR-spektrophotometrisch. Bei Verwendung eines Ordinatendehners sind noch Rückstände von  $10 \gamma$  mit Hilfe der Bande bei  $13,34 \mu$  gut bestimmbar.

*K. PFEILSTICKER*, Stuttgart: *Lebensmittelchemie und Spektralanalyse.*

Die physiologische Bedeutung der Mineralstoffe und Spurenelemente ist bedeutend. In weit größerem Umfang als bisher sollen deshalb auch diese Bestandteile der Lebensmittel erfaßt werden, und zwar einschließlich der Schwankungen, die durch Herkunft und durch industrielle und küchenmäßige Verarbeitung bedingt sind.

Die Emissions-Spektralanalyse einschließlich der zu ihr gehörenden Flammenphotometrie ist eine für solche Untersuchungen hervorragend und universell geeignete Methode. Zur spektralanalytischen Untersuchung von Lebensmitteln und allgemein von biologischem Material wurde ein ziemlich einheitliches Verfahren entwickelt. Die Verbindung der Analysensubstanz mit der Hilfselektrode, die immer ein besonderes Problem darstellt, gelang

durch Anwendung einer schon früher beschriebenen<sup>116)</sup> „Haftlösung“. Nach dem Eintrocknen entsteht auf der Elektrode ein Film, der die Probe festhält. Für die häufig notwendige Anreicherung der Spurenelemente werden die Hauptmineralstoffe aus der Asche mit einem „Reagens“ herausgelöst, das kombinierte Schwermetall-Fällungsmittel enthält und ein genügend niedriges pH besitzt. Die Methode wurde auch auf die Bestimmung von Blei in biologischem Material angewendet<sup>117)</sup>. Beispiele für lebensnotwendige Spurenelemente, Fremdmetalle und Metallgifte wurden gegeben. Die Gehalte der Lebensmittel an Spurenelementen sind charakteristisch. Ihre Bestimmung kann deshalb auch wertvoll sein, wenn es sich um Fragen der Herkunft und Identität handelt oder wenn Fälschungen aufgedeckt werden sollen.

*R. PLANK*, Karlsruhe: *Die Sowjetunion heute in Schule, Wissenschaft, Technik und Kunst.*

*F. SCHAMS*, Frankfurt/M.: *Die Problematik der Gaschromatographie.*

Bei der Untersuchung von Aromastoff-Spuren, die neben Wasser (als Hauptbestandteil) und nicht flüchtigen Komponenten in Lebensmitteln vorkommen, gilt es, sie zur gaschromatographischen Analyse in einen analysen-geeigneten Zustand zu überführen. Im Einzelfalle kann man eine Abtrennung des Wassers umgehen, indem die Aromakomponenten in einem festen Zwischenzustand überführt werden, z. B. durch Hydrazonbildung, der eine Regenerierung der ursprünglichen Monocarbonyl-Verbindungen durch Umsetzung mit einer Ketosäure folgt. Andernfalls wurde eine Mehrstufen-Tieftemperaturfraktionierung im Hochvakuum zur Anreicherung der Aromastoffe mit folgender vollständiger Abtrennung des Wassers mit einer präparativen gaschromatographischen Säule vorgeschlagen. Die theoretische und experimentelle Veränderlichkeit der Retentionswerte, insbes. in Abhängigkeit vom Probenvolumen wurde diskutiert und abschließend die IR-Technik zur Identifizierung komplizierter Fraktionen herangezogen.

*J. SCHORMÜLLER*, Berlin-Charlottenburg: *Die Entwicklung der Lebensmittelwissenschaft.*

Wie im Bereich aller Naturwissenschaften wurde auch auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie das Wissen um die einzelnen Stoffgruppen und um die hier ablaufenden Reaktionen erst spät exakt fundiert. Im Rahmen des am 14. Mai 1879 erlassenen Nahrungsmittelgesetzes entwickelte sich zeit- und aufgabenbedingt die deutsche Lebensmittelchemie als selbständige Disziplin, bei der zunächst wirtschaftliche und hygienische Gesichtspunkte im Vordergrund standen. Wesentliches Instrument der Überwachung und Kontrolle war verständlicherweise zunächst die auf spezielle Probleme zugeschnittene, rein stofflich ausgerichtete Analyse. In

<sup>116)</sup> K. Pfeilsticker, *Spectrochimica Acta* 4, 100 [1950].

<sup>117)</sup> K. Pfeilsticker, *Mikrochimica Acta* 1956, 319.

den letzten Dezennien traten dann biochemische Aspekte hinzu, die das Lebensmittel als lebende Substanz biologischer, höchst differenzierter Eigenprägung betrachteten. Neben die klassische, auch heute noch beherrschende Stoffanalyse traten Untersuchungsmethoden und Problemstellungen, die funktionell-dynamische Gesichtspunkte berücksichtigen. Gestützt auf Methoden und Beobachtungsweisen der Biochemie wurden grundsätzliche Fragen des Lebensmittelverhaltens und der Lebensmittelerhaltung fruchtbar gefördert.

Entscheidend war die Abkehr von der Teilbetrachtung einzelner Lebensmittelkomponenten und der Übergang zur Wertung des Gesamtkomplexes. Von solchen Gesichtspunkten her werden zunehmend Fragestellungen bearbeitet, die sich z. B. mit der Lagerhaltung, der zweckmäßigen, werteerhaltenden Verarbeitung, den Reifungsprozessen bei Käse, Fleisch, Tee oder Tabak beschäftigen und den hierbei zwar mengenmäßig zurücktretenden, für die Eigenart des Lebensmittels jedoch ausschlaggebenden Geruchs-, Geschmacks- und Aromastoffen besondere Aufmerksamkeit widmen. Nutzung moderner Untersuchungsverfahren haben die Bausteinanalyse einerseits, das Wissen um physiologische und nicht-physiologische Umsetzungen der Lebensmittel andererseits entscheidend gefördert, so daß heute von einer Lebensmittelwissenschaft gesprochen werden kann. Durch die „Große Reform“ der neuen Lebensmittelgesetzgebung, die beabsichtigte Schaffung eines „Deutschen Lebensmittelbuches“ und nicht zuletzt durch die Klärung aller mit dem Begriff der „Fremden Stoffe“ in unserer Nahrung zusammenhängenden Fragen erwachsen der Lebensmittelwissenschaft Aufgaben, die nur im Sinne der oben erörterten Gesamtbeobachtung gelöst werden können.

*K. TÄUFEL* und *U. BEHNKE*, Potsdam-Rehbrücke: *Biosynthese von Acetoin/Diacetyl bei der Rahmsäuerung.*

Die während der Rahmsäuerung zur Aromabildung führenden biochemischen Vorgänge, insbes. die Herkunft von Acetoin/Diacetyl — hierfür kommen Lactose oder Citronensäure in Frage — werden seit Dezennien diskutiert. Nach eigenen experimentellen Befunden wird folgender Mechanismus für wahrscheinlich gehalten:

1. Unter Einwirkung der Citritase tritt die Aufspaltung der Citronensäure in Essig- und Oxalessigsäure ein; eine Beteiligung der Aconitase ist nicht nachweisbar.

2. Die Decarboxylierung von Oxalessigsäure führt zur Brenztraubensäure, die gemeinsam mit derjenigen des Saccharidabbaues in den „Pyruvat-Pool“ mündet.

3. Neben der vorrangig verlaufenden und in ihrer Menge durch das DPN-System der Glykolyse gesteuerten Milchsäure-Bildung entstehen Acetoin/Diacetyl aus Pyruvat über  $\alpha$ -Acetyl-milchsäure als Zwischenprodukt. Diese Synthese wird durch zusätzliche Pyruvat-Lieferung aus Citronensäure möglich.

4. Glucose als einzige Kohlenstoff-Quelle ist nicht zur Bildung der Aromasubstanzen befähigt, wohl aber Citronensäure, wobei sich die Anwesenheit von Glucose fördernd auswirkt. [VB 341]

## Reaktivität fester Stoffe

30. Mai bis 4. Juni 1960 in Amsterdam

Das 4. Internationale Symposium über die Reaktivität fester Stoffe wurde von etwa 550 Teilnehmern aus 24 Ländern besucht. Die Tagung befaßte sich mit folgenden Gebieten, über die insgesamt 82 Vorträge gehalten wurden: 1. Mechanismus und Kinetik von Festkörperreaktionen (Diffusion und Sinterung; Reaktionen von Festkörpern mit Festkörpern, Gasen und Flüssigkeiten; allotrope Übergänge, Phasenumwandlungen; thermische Zersetzung). 2. Faktoren, die die Reaktivität beeinflussen (Gitterdefekte und Verunreinigungen; Bestrahlung; Druck; Gasatmosphäre, Kristallgröße usw.; Kristallstruktur). 3. Reaktivitätsuntersuchungen mit technischem Einschlag. 4. Untersuchungsmethoden.

Aus den Vorträgen:

*R. HAUL*, D. JUST und *G. DÜMBGEN*, Bonn: *Sauerstoff-Diffusion in Oxyden.*

Die Selbstdiffusion von Sauerstoff wurde mit Hilfe des Isotopenaustauschs zwischen gasförmigem Sauerstoff und Oxyd-Kristallen untersucht, wobei der Verlauf der Diffusion im Festkörper durch die Abnahme der  $^{18}\text{O}$ -Konzentration in der Gasphase bei konstantem Volumen gemessen wurde. Für  $\text{CdO}$ -Kristalle, die aus der Gasphase gewachsen waren, ergab sich zwischen 600 und 850 °C:  $D = 8 \cdot 10^{-6} \exp(-93 \pm 5) \cdot 10^3 / \text{RT}$ ; für  $\text{CdO}$ -Sinterkörper wurde die gleiche Aktivierungsenergie gefunden. Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vom Sauerstoff-Druck (75–690 Torr) bei 766 °C folgt, in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen von

Wagner, der Beziehung  $D \approx p^{-1/6}$  und spricht für einen Leerstellenmechanismus. Versuche an synthetischen  $\text{TiO}_2$ -Kristallen zwischen 860 und 1030 °C ergaben:  $D = 1,1 \exp(-73000 / \text{RT})$ . Die Messungen wurden insbesondere im Hinblick auf den Einfluß einer der Festkörperforschung vorgelagerten Phasengrenzreaktion erörtert.

*W. D. KINGERY*, Cambridge, Mass. (USA): *Sauerstoff-Diffusion in oxydischen Substanzen.*

Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in ein- und polykristallinen Oxyden und Silicat-Gläsern wurden in einem weiten Temperaturbereich bestimmt. Beim Vergleich von Einkristallen und polykristallinen Proben zeigte sich, daß im Bereich der Korngrenzen eine sehr hohe Sauerstoff-Beweglichkeit besteht. Beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hängt die Sauerstoff-Diffusion unterhalb 1600 °C kritisch vom Verunreinigungsgehalt und der chemischen Vorbehandlung ab. Oberhalb 1600 °C werden Diffusionskoeffizienten mit einer hohen Aktivierungsenergie gefunden. Die beiden Temperaturbereiche unterscheiden sich durch unterschiedliche Werte der Aktivierungsenergie und des vorexponentiellen Terms. Die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Silicat-Gläsern sind bei allen Temperaturen, bei denen sie als Festkörper betrachtet werden können, um mehrere Größenordnungen kleiner als die der Kationen, jedoch ist bei allen Reaktionen von Silicat-Schmelzen die Aktivierungsenergie für die Sauerstoff-Diffusion hoch und die Sauerstoff-Beweglichkeit beträchtlich.