

## Nordwestdeutsche Chemiedozenten-Tagung

Hannover, 22. bis 24. September 1960

**E. ASMUS**, Berlin-Charlottenburg: *Eine neue Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung schwacher Komplexe.*

Zur Ermittlung der Zusammensetzung von Komplexen der Art  $AB_n$  bedient man sich in der Regel der Methode von Job oder der „molar ratio“-Methode. Bei der ersteren wird die Zusammensetzung des Komplexes durch eine Spitze, bei der letzteren durch einen Knick in der gemessenen Kurve angezeigt. Sind die Komplexe nicht extrem wenig dissoziiert, so wird bei der Job-Methode die Spitze (Schnitt zweier Geraden) zum Maximum einer stetig gekrümmten Kurve, die umso flacher verläuft, je schwächer der Komplex ist. Bei Komplexen mit der Zusammensetzung  $A:B = 1:1$  erkennt man trotz des flachen Verlaufes der Kurve noch gut, daß das breitgezogene Maximum in der Gegend von 1:1 liegt; bei 1:2-Komplexen wird in vielen Fällen eine Entscheidung nicht mehr sicher gefällt werden können, bei Komplexen der Zusammensetzung 1:3 und darüber läßt sich aus der Lage des beobachteten Maximums eine bindende Aussage über die Zusammensetzung des Komplexes nicht mehr machen.

Bei der neuen Methode („Geradenmethode“) werden ähnlich wie bei der „molar ratio“-Methode zu einer konstanten Menge der einen Komponente steigende Volumina  $v$  einer Lösung der zweiten Komponente zugesetzt und eine den Komplex kennzeichnende und seiner Menge proportionale Größe, etwa die Extinktion  $E$  bei einer bestimmten Wellenlänge, gemessen. Die experimentell ermittelte Funktion  $E = f(v)$  kann so umgerechnet werden, daß sie in einem besonders gewählten Koordinatensystem dann als Gerade erscheint, wenn ein Parameter gerade der Anzahl  $n$  der molaren Anteile der Komponente B im Komplex  $AB_n$  entspricht.

Die Zusammensetzung 1:3 kann auch bei dem schwächsten Komplex genau so gut erkannt werden, wie die Zusammensetzung 1:2 oder 1:1. Während bei der Job-Methode die Lösungen, die man miteinander vermischt, um den Komplex entstehen zu lassen, von genau gleicher und somit bekannter Konzentration sein müssen, ist es bei Verwendung der Geradenmethode zur Ermittlung der Komplexzusammensetzung überhaupt nicht erforderlich, die Konzentrationen der vermischten Lösungen zu kennen. Arbeitet man mit Lösungen bekannter Molarität, dann ist über die Zusammensetzung des Komplexes hinaus auch noch seine Beständigkeitskonstante aus dem Verlauf der Geraden (Ordinatenachsen-Abschnitt) leicht auszurechnen. Die Methode ist auch bei anderen Reaktionstypen, wie z. B. Redoxreaktionen anwendbar und liefert dann die Koeffizienten der Redoxgleichung.

**G. BERGERHOFF**, Bonn: *Das Zinn(II)-fluorid, ein neuer Strukturtyp.*

Von den Verbindungen des Zinns in seiner zweiten Oxydationsstufe ist die Kristallstruktur nur beim Oxyd bekannt. Das Fluorid kristallisiert nach *Weissenberg*- und Präzessions-Aufnahmen monoklin mit den Gitterkonstanten  $a = 13,3$ ;  $b = 4,92$ ;  $c = 13,8$  Å;  $\beta = 109,5^\circ$ . Aus den Auslöschungen folgt mit der von *Marignac* (1857) untersuchten Morphologie die Raumgruppe  $C_{2h}^6 - C_{2/c}$ . Die Zelle enthält nach der pyknometrischen Dichte-Bestimmung 16 Zinn-Atome. Sie bilden nach *Patterson*-Synthesen eine nahezu tetragonale, innenzentrierte Pseudozelle, die für die Zinn-Streuung spezielle Auslöschungen verursacht. Die Größen der Pseudozelle ( $a = 4,6$ ;  $c = 5,2$  Å) machen einen Vergleich mit dem Rutil-Typ unwahrscheinlich. Vielmehr besetzt Zinn drei kristallographisch verschiedene Punktgruppen, in denen es nach der Deutung der *Patterson*- und *Fourier*-Synthesen drei verschiedene Koordinationspolyeder der KZ 6 und KZ 5 besitzt, die zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind.

**L. BIRKOFER**, **A. RITTER** und **H. UHLENBRAUCK**, Köln: *Über die Reduktion von Carbonsäure-trialkylsilylestern mit komplexen Metallhydriden* (vorgetr. von A. Ritter).

Vortr. konnten zeigen, daß die Endprodukte der Reaktion von Carbonsäure-trialkyl-silylestern  $[RCOOSi(CH_3)_3]$  mit  $LiAlH_4$  bzw. Lithiumborhydrid Alkohole sind. Versuche zur Klärung des Reaktionsablaufes bei diesen Estern gestatteten die Isolierung von Zwischenprodukten. Durch Vertauschung der Zugabefolge der reagierenden Komponenten konnten zwei Reaktionswege, die zu denselben Endprodukten, den Alkoholen, führen, nachgewiesen werden. (Beide weichen vom angenommenen Schema für die Alkylester-Reduktion ab.)

Wenn man den Carbonsäure-trialkylsilylester zur Lösung des Hydrids tropft (Hydrid-Überschuß), bleibt die  $C-O-Si$ -Bindung erhalten, und es ist ein Äther, das Trialkylalkoxy-silan

$[R-CH_2-O-Si(CH_3)_3]$ , isolierbar. Dieses läßt sich mit weiterem Reduktionsmittel in Trialkylsilan und den Alkohol überführen.

Bei Zugabe des gelösten Hydrids zur Lösung des Esters (Überschuß an Hydrid) zeigt sich primär eine Spaltung der  $Si-O$ -Bindung, wobei außer Trialkylsilan ein schwer lösliches Salz entsteht, welches bei der Hydrolyse in die dem Ester zugrundeliegende Carbonsäure übergeht. Bei entsprechend langer Einwirkung des Hydrids wird auch das Salz bis zur Stufe des Alkohols reduziert.

Dieses Verhalten regte zur selektiven Reduktion einiger Monoalkylmonotrimethylsilyl-dicarbonsäureester an, wobei in meist guter Ausbeute  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren erhalten werden konnten.

**E. BLASIUS** und **K. RIEBARTSCH**, Berlin-Charlottenburg: *Kontrolle des qualitativen Trennungsganges mit Hilfe von Radionucliden. I. Das Verhalten des Thalliums* (vorgetr. von E. Blasius).

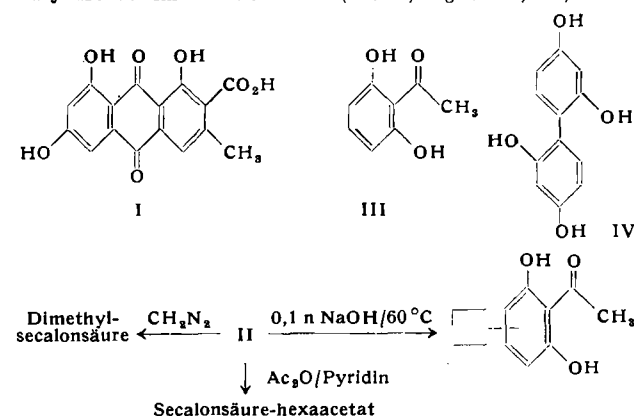
Unter Verwendung von  $^{204}Tl$  konnte gezeigt werden, daß im klassischen Trennungsgang das Thallium in der Salzsäuregruppe nicht quantitativ abgeschieden wird. Vielmehr findet man es in den drei ersten Gruppen, der Salzsäure-, der Reduktions- und der Schwefelwasserstoff-Gruppe wieder. Ferner besteht die Möglichkeit der Mitfällung beim Abbrauchen der Ursubstanz mit Salpetersäure, wenn Wolfram zugegen ist. Zugleich kann in Gegenwart der entsprechenden Ionen auch das schwerlösliche  $Tl_2[PtCl_6]$  bzw.  $Tl_2CrO_4$  gefällt werden. Günstiger ist es, sämtliches Thallium zu Beginn des Analyseanges mit  $HClO_3$  zum  $Tl(III)$  zu oxydieren. Jetzt kann kein Thallium vor der  $HCl$ -Gruppe als Chloroplatinat bzw. Chromat und in der  $HCl$ -Gruppe als Chlorid ausgefällt werden, sondern es gelangt — bis auf das von der Wolframsäure und in der Reduktionsgruppe vom Platin mitgefällte — in die  $H_2S$ -Gruppe und wird dann hier nach einem modifizierten Trennungsverfahren quantitativ als Bromid abgeschieden.

Der Wolfram-Niederschlag kann durch mehrmaliges Umfällen vom mitgerissenen Thallium gereinigt werden. Der Niederschlag der Reduktionsgruppe wird vom mitgefällten Thallium befreit, indem man ihn oxydierend mittels  $HCl-NaClO_3$  löst und mit 2 n  $NaOH$  das Thallium als  $Tl(OH)_3$  abtrennt. Nun wird der  $Tl(OH)_3$ -Niederschlag in 2 n  $HCl$  gelöst und die Lösung zum Filtrat der Reduktionsgruppe gegeben.

**B. BRUKNER**, Braunschweig: *Optische Aktivität binärer organischer Schmelzgemische.*

**B. FRANCK**, Göttingen: *Zur Kenntnis der Mutterkorn-Farbstoffe.*

Roggenmutterkorn (*Claviceps purpurea*) enthält am inneren Rande seiner durch Melanin-Einlagerung meist schwarz gefärbten Schale gelbe bis violette Farbstoffe. Verteilungschromatographisch wurden isoliert<sup>1)</sup> das gelbrote Endocrocin (I) und das rote Clavorubin, eine ähnliche Hydroxy-anthracinoncarbonsäure. Ganz andere Struktur hat die hellgelbe Secalonsäure<sup>2,3)</sup>,  $C_{22}H_{30-32}O_{14}$  (II). IR- und UV-Spektren sowie ihre Umwandlung in Derivate des 2,6-Dihydroxy-acetophenons durch verd. Natronlauge machen ein Chromon wahrscheinlich. Baryt-Abbau im Einschlußrohr (160 °C) ergab III, IV, Bern-



<sup>1)</sup> B. Franck u. T. Reschke, Chem. Ber. 93, 347 [1960].

<sup>2)</sup> F. Kraft, Arch. Pharmaz. 244, 336 [1960].

<sup>3)</sup> A. Stoll, I. Renz u. A. Brock, Helv. chim. Acta 35, 2022 [1952].

steinsäure, Methyl-bernsteinsäure und Essigsäure. Die beiden letztgenannten Säuren lieferte auch die  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation. Durch Darstellung von Derivaten und Protonenresonanzmessung von Secalonsäure-hexaacetat in  $\text{CDCl}_3$  wurden 24 funktionelle Gruppen nachgewiesen. Das Auftreten der funktionellen Gruppen in Paaren und die Bildung von 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-diphenyl lassen das Vorliegen von zwei miteinander verknüpften, gleichartig substituierten Chromon-Hälften vermuten.

H. GNICHTEL und W. LAUTSCH, Berlin-Dahlem: Über Enzymmodelle vom Cytochrom-c-Typ<sup>4)</sup> (vorgetr. von H. Gnichtel).

Cytochrom c-Wirkungsgruppe 2.4- $\alpha,\alpha'$ -Bis-(S-L-cystein)-mesoporphyrin IX (I) konnte aus Dibrom-mesoporphyrin IX (II) mit L-Cystein-HCl in Dioxan (5 h bei 110 °C) in 55 % Ausbeute dargestellt werden<sup>5)</sup>. Umsetzung des I-Tetramethylesters mit N-Carbo-benzoxymethylglycin und N-Cbo-L-phenylalanin nach der Anhydridmethode gibt den Bis-N-Cbo-glycyl-I-tetramethylester bzw. die L-Phenylalanin-Verbindung<sup>6)</sup>. Mit N-Carboxyanhydriden von Aminosäuren wurde hochmolekular substituiertes I erhalten<sup>7)</sup>. Die Reaktion zwischen Cysteinpeptid-HCl und II in Dioxan bei 70 °C über 5 Tage lieferte in 30–50 % Ausbeute die Peptid-Derivate von I. Es wurden hergestellt: Bis-glycyl-I; I-Bis-glycin, I-Bis-L-glutaminsäure und Bis- $\gamma$ -L-glutamyl-I-bis-glycin (gereinigt durch Verteilung zwischen n-Butanol/0,01 n  $\text{HCl}$ <sup>8)</sup>). Durch Einführung von Eisen entstehen die Hämine, deren katalytische Wirkung gegenüber p-Phenylendiamin untersucht wurde. I-Hämin und seine Peptid-Derivate unterscheiden sich nicht, wogegen bei hochmolekularen Verbindungen je nach Zusammensetzung der Peptidkette unterschiedliche Effekte beobachtet wurden<sup>9)</sup>.

G. GRIMMER, Hamburg: Ein neues Verfahren zur Konstitutionsermittlung von Hydroxysteroiden.

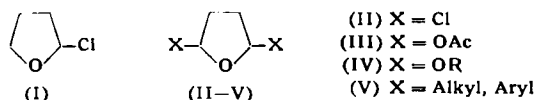
Zur Konstitutionsermittlung von Steroiden (Steroidalkoholen) im Submikromaßstab wurde die sog. „numerische Chromsäureoxydation“ vorgeschlagen. Es ist eine Methode der graphischen Iteration und numerischen Auswertung der Chromsäureoxydation von Alkoholen komplizierterer Struktur, mit der die Lage und Stellung der OH-Gruppen durch Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten charakterisiert werden.

An etwa 100 Steroiden, die eine oder zwei oxydierbare Hydroxylgruppen enthalten, wurde gefunden, daß die charakteristische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Werte von 0,6–0,0006) für jedes Stellungsisomere nur durch einen Substituenten in unmittelbarer Nachbarschaft verändert werden. Dies wurde durch ein spezielles Oxydationsverfahren erreicht, das einen Substituenteneinfluß erst dann meßbar werden läßt, wenn die räumliche Entfernung zwischen dem Hydroxyl und dem Substituenten weniger als zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen (ca. 5 Å) beträgt. Die Konstitution einiger unbekannter Steroide wurde aufgeklärt.

H. GROSS, Berlin-Adlershof: Darstellung und Reaktionen des 2.5-Dichlor-tetrahydrofurans.

Bei der Chlorierung von Tetrahydrofuran (UV-Licht, Zimmertemperatur) wurden bisher nur 2.3-Dichlor-tetrahydrofuran bzw. höherchlorierte Produkte gewonnen. Chlorierung bei –30 bis –40 °C im UV-Licht ergab jetzt das bisher nur auf Umwegen erhaltene 2-Chlor-tetrahydrofuran (I) und das 2.5-Dichlor-tetrahydrofuran (II, X = Cl).

II ist sehr reaktionsfähig und unbeständig. Mit Natriumacetat bzw. -alkoholat erhält man daraus die 2.5-Diacetoxy-(III, X = OAc) bzw. 2.5-Dialkoxy-Derivate (IV, X = OR), die man an



Stelle von Succindialdehyd für Synthesen verwenden kann. Mit Grignard-Verbindungen kommt man glatt zu 2.5-Dialkyl- bzw. 2.5-Diaryl-tetrahydrofuranen (V, X = Alkyl, Aryl). Letztere Verbindungen lassen sich durch Dehydratisierung (Essigsäureanhydrid/Zinkchlorid) in die Diarylbutadiene überführen. Saure Hydrolyse von II gibt Succindialdehyd (70 % als Oxim), während man mit tert. Aminen unter HCl-Abspaltung zum Furan kommt.

Erwärmt man II mit einem Überschuß an prim. Amin (oder einer Verbindung mit primärer Amino-Funktion), so tritt Abspaltung von Wasser und HCl ein, und es entsteht das N-substituierte Pyrrol.

<sup>4)</sup> 42. Mitt. von W. Lautsch u. Mitarb.

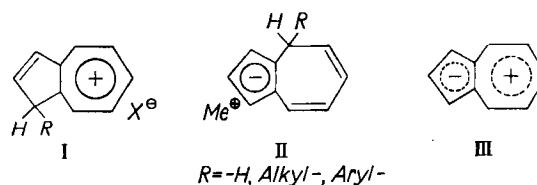
<sup>5)</sup> W. Lautsch u. Mitarb., Kolloid-Z. 161, 1 [1958]; s. Teil IV, Schema 13, S. 46.

<sup>6)</sup> Ebenda 138, 129 [1954].

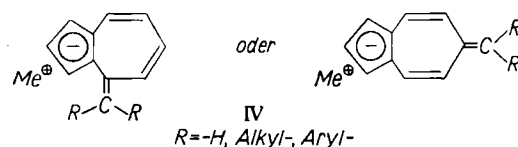
<sup>7)</sup> Ebenda 141, 132 [1955], Abb. 9.

K. HAFNER, Marburg/Lahn: Über Azulen-Metall-Verbindungen.

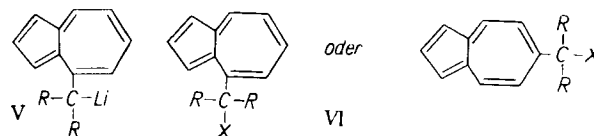
Während das Azulen mit Säuren oder auch Oniumsalzen Azulenium-Salze<sup>8,9)</sup> vom Typ I bildet, liefert es mit starken Basen, wie Lithiumalanat oder alkalimetallorganischen Verbindungen, Azuleniat-Salze<sup>10)</sup> der allgem. Formel II, d. h. das bicyclische System



ist sowohl zur Ausbildung eines Cyclopentadienyl-anions als auch eines Tropylium-kations befähigt. Diese Eigenschaft des Azulens wird am besten durch die Sammelstruktur III zum Ausdruck gebracht. Nachdem die Fulvenen verwandten 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze<sup>9)</sup> dargestellt werden konnten, gelang in einfacher Weise auch die Synthese von 4- bzw. 8- oder auch 6-Alkyliden-azuleniat-Salzen IV, die in naher Beziehung zu dem instabilen Heptafulven stehen.

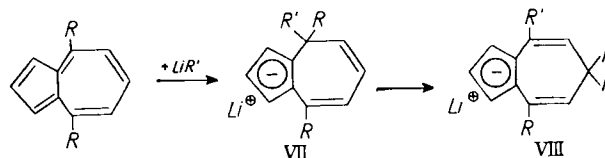


Infolge der positiven Polarisation des 7-Rings der Azulene sind Methyl-Gruppen in 4-, 6- und 8-Stellung, den Positionen geringster Elektronendichte, aktiviert<sup>11)</sup> und u. a. in der Lage, besonders mit Alkalimetallamiden, wie Natrium-methylanilid, unter Metall-Wasserstoff-Austausch zu IV zu reagieren. Die Eigenschaften dieser neuen Metallverbindungen der Azulene, die zumeist in glänzenden Ausbeuten in Form gelber kristalliner Ätherate anfallen, sind in starkem Maße abhängig von der Art des Metallkations. Während in den entspr. Lithium-Verbindungen eine mehr kovalente Metall-Kohlenstoffbindung im Sinne der Formel V vorliegt, weisen die Natrium-Verbindungen einen echten Salzcharakter auf. Sie alle sind überaus feuchtigkeitsempfindlich und werden leicht unter Rückbildung der ihnen zugrunde liegenden Azulene hydrolysiert. Mit elektrophilen Agenzien reagieren sie glatt unter Bildung der in der Methylgruppe substituierten Azulene VI.



So erhält man durch Umsatz mit Kohlendioxyd Azulen-4- bzw. 8- oder 6-essigsäure. Mit Eisen(II)-chlorid entsteht ein grünes Ferrocen-Derivat, dessen beiden 5-Ringen je ein Heptafulven-System angegliedert ist. Ferner gelang es, ausgehend von den 4-Methylen-azuleniat-Salzen, tricyclische Pentalen- und Heptalen-Derivate zu synthetisieren.

Es wurde ferner über eine neue, ebenfalls über Azuleniat-Salze verlaufende Reaktion von in 4- und 8-Stellung alkylierten Azulenen berichtet. Im Gegensatz zu dem glatten Metall-Wasserstoff-Austausch beim Umsatz dieser Azulene mit Alkalimetallamiden liefern sie mit  $\text{LiR}'$  in einzelnen Fällen Azuleniat-Salze vom Typ VII, die sich unter Wanderung von R in die 6-Stellung in Azuleniat-Salze VIII umlagern.



niat-Salze VIII umlagern. Hydrolyse und Dehydrierung der dabei entstehenden Dihydroazulene führt zu in 4-, 6- und 8-Stellung trisubstituierten Azulenen. Der Eintritt dieser neuartigen Umlagerungsreaktionen ist sehr stark abhängig von der Art der Reste R und R'.

<sup>8)</sup> K. Hafner, Angew. Chem. 70, 419 [1958].

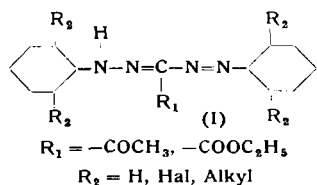
<sup>9)</sup> K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 72, 781 [1960].

<sup>10)</sup> K. Hafner u. H. Welde, Liebigs Ann. Chem. 606, 90 [1957].

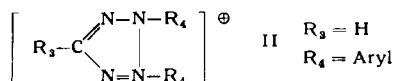
<sup>11)</sup> K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 [1959].

B. HIRSCH, Dresden: *Oxydation bestimmter Formazylverbindungen mit Cu(II)-Salzen und mit Bleitetraacetat.*

Cu<sup>II</sup>-Salze bilden mit Formazanen (I)<sup>12</sup>, welche am mittelständigen C-Atom polare bzw. polarisierbare Gruppen (insbes. die -COCH<sub>3</sub>- und die -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe) tragen und deren an die Azostickstoff-Atome grenzenden Arylkerne in o-Stellung nur H, Hal, Alkyl, nicht aber OAlkyl oder gar weitere zur Komplexbildung befähigte Gruppen aufweisen,



neben den Metallkomplexverbindungen Tetrazoliums Salze (II), in denen R<sub>1</sub> durch ein H-Atom ersetzt worden ist.



Bei Formazanen vom Typ I, in denen R<sub>1</sub> = CN war, wurde gleichfalls gefunden, daß sich bei der Umsetzung mit Cu<sup>II</sup>-Salzen neben den 1:1-Metallkomplexen Tetrazoliums Salze vom Typ II bilden, in denen R<sub>3</sub> = H und nicht R<sub>3</sub> = CN darstellt. Der Beweis für II (R<sub>3</sub> = H) ist auf verschiedenen Wegen möglich. Es war nahe liegend, I mit Bleitetraacetat zu oxydieren, da wahrscheinlich auf Grund des leichten Wertigkeitswechsels des Bleisalzes dieselbe Wirkung auf die polaren Gruppen eintreten würde. An einer größeren Anzahl von I (R<sub>1</sub> = -COCH<sub>3</sub>, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurde gefunden, daß sich auch hier stets Tetrazoliums Salze vom Typ II (R<sub>3</sub> = H) bilden und in denen die polaren Gruppen durch Wasserstoff substituiert worden sind.

R. HOPPE, Münster/Westf.: *Ternäre Fluoride des Kupfers und der Seltenen Erden.*

Durch Fluorierung von CsCuCl<sub>3</sub> wurde die dunkelbraune, sehr zersetzliche Verbindung CsCuF<sub>3,6</sub> erhalten, die nach Pulveraufnahmen kubisch (a = 8,82 Å) kristallisiert. Magnetische und röntgenographische Messungen sprechen für eine Formulierung gemäß Cs<sub>1,67</sub>Cu<sup>II</sup><sub>0,97</sub>[Cu<sup>II</sup>F<sub>6</sub>] mit endlicher Phasenbreite (bis etwa Cs<sub>2,6</sub>Cu<sup>II</sup><sub>0,5</sub>[CuF<sub>6</sub>]).

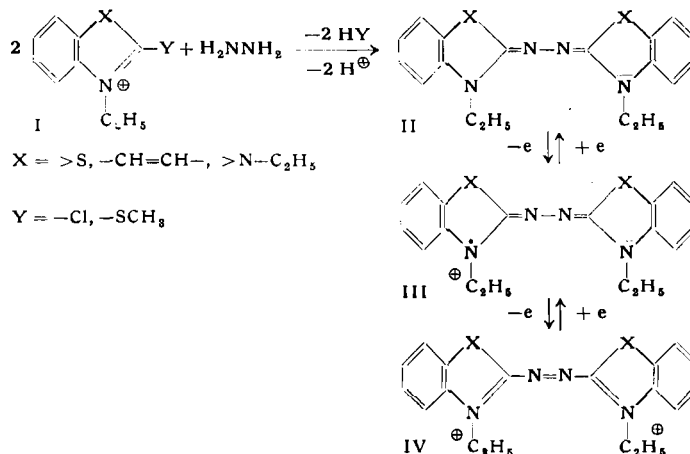
Ferner wurden die ersten Fluor-Verbindungen des vierwertigen Praseodyms vom Typ M<sub>3</sub>PrF<sub>6</sub> und M<sub>2</sub>PrF<sub>6</sub> sowie die analogen Cer-Verbindungen dargestellt (M = Cs, Rb, K, Na). Als erste Terbium-Verbindung dieser Art wurde Cs<sub>3</sub>TbF<sub>7</sub> erhalten. Alle Verbindungen sind farblos. Cs<sub>3</sub>PrF<sub>7</sub> (a = 9,92 Å), Rb<sub>3</sub>PrF<sub>7</sub> (9,52 Å), Cs<sub>3</sub>CeF<sub>7</sub> (9,93 Å), Rb<sub>3</sub>CeF<sub>7</sub> (9,52 Å) und Cs<sub>3</sub>TbF<sub>7</sub> (9,80 Å) kristallisieren kubisch (Z = 4); wahrscheinlich ist ihre Kristallstruktur der des (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> sehr ähnlich. Na<sub>3</sub>PrF<sub>7</sub> und Na<sub>3</sub>CeF<sub>7</sub> sind dem tetragonalen Na<sub>3</sub>UF<sub>7</sub> isotyp (a = 5,44 bzw. 5,45 Å, c = 10,81 bzw. 10,80 Å). Rb<sub>2</sub>PrF<sub>6</sub> (a = 6,85 Å, c = 7,56 Å), Cs<sub>2</sub>CeF<sub>6</sub> (a = 7,23 Å, c = 7,62 Å), Rb<sub>2</sub>CeF<sub>6</sub> (a = 6,91 Å, c = 7,49 Å), und Cs<sub>2</sub>PrF<sub>6</sub> (a = 7,14 Å, c = 4,08 Å), K<sub>2</sub>PrF<sub>6</sub> (a = 6,62 Å, c = 3,84 Å), Na<sub>2</sub>CeF<sub>6</sub> (a = 5,94 Å, c = 3,70 Å) sowie K<sub>2</sub>CeF<sub>6</sub> (a = 6,53 Å, c = 3,71 Å) sind strukturell wahrscheinlich dem δ-Na<sub>2</sub>ThF<sub>6</sub>-Typ bzw. dem β-K<sub>2</sub>UF<sub>6</sub>-Typ ähnlich. Magnetische Messungen und IR-Untersuchungen bestätigen die Vierwertigkeit des Pr, Ce und Tb. Schließlich wurden gelb aussehende, „fluoraktive“ Präparate der Bruttozusammensetzung Cs<sub>3</sub>NdF<sub>6,5</sub> und Cs<sub>3</sub>DyF<sub>6,7</sub> erhalten, die vermutlich vierwertiges Nd und Dy enthalten. Nach den Pulveraufnahmen liegen kubische Elementarzellen (a = 9,80 Å bzw. 9,7 Å) vor, wahrscheinlich vom Typ des (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[ZrF<sub>7</sub>].

S. HÜNIG mit H. CONRAD, Marburg/L.: *Über neuartige Radikal-Ionen.*

Aus den reaktiven heterocyclischen Quartärsalzen I entstehen mit Hydrazin die symmetrischen Azine II. Diese können zum blauen Radikalion III und schließlich zum roten Azo-dikation IV oxydiert werden. Der Radikalcharakter von III folgt aus seinem Paramagnetismus, dem geforderten Redox-Äquivalent sowie aus dem von II und IV völlig abweichenden Spektrum. Meist lassen sich alle drei Oxydationsstufen isolieren und reversibel ineinander überführen.

An den kernsulfurierten Verbindungen wurden die pK-Werte sowie die Halbsulfenpotentiale bestimmt. Die Stabilität der einzelnen Oxydationsstufen ist in charakteristischer Weise pK-abhängig, so daß je nach pK-Wert II und IV zum Radikal-Ion III komproportioniert bzw. III zu II (in protonierter Form) und IV disproportioniert werden können.

<sup>12</sup> B. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 637, 189 [1960].

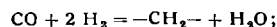


H. KÖLBEL, F. ENGELHARDT, H. HAMMER und J. GAUBE, Berlin-Charlottenburg: *Kinetik und Reaktionsmechanismus der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf an Eisen-, Kobalt- und Nickel-Katalysatoren* (vorgetr. von H. Hammer).

CO und Wasserdampf bilden an Katalysatoren der 8. Gruppe des Periodensystems (insbes. Eisen, Kobalt, Nickel; bis 25 atm, 150 bis 300 °C) Paraffine, Olefine und sauerstoff-haltige aliphatische Verbindungen. Es handelt sich um eine Konsekutivreaktion,



bei der intermediär Wasserstoff auftritt ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), der an den Porenwänden im Innern der Katalysatorkörner entsteht. Es folgt:



das H<sub>2</sub>O tritt erneut in die wasserstoff-bildende Teilreaktion ein. Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen am Verbrauch des CO, lautet:

$$r = k_1 p_{\text{CO}}^a p_{\text{H}_2\text{O}}^b + k_2 p_{\text{CO}}^c p_{\text{H}_2}^d,$$

(a, b und c zwischen 0 und 1 und d zwischen 0 und 2). Die Exponenten nehmen mit steigendem Gesamtdruck ab, k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub> nimmt in der Reihe Eisen-Kobalt-Nickel ab. Entsprechend beobachtet man im kontinuierlich durchströmten Festbett-Rohrreaktor im Mittelteil des Schüttbettes ein stationäres intermediäres Maximum des Wasserstoff-Partialdruckes. Dagegen steigen die scheinbaren Aktivierungsenergien in dieser Reihenfolge von etwa 25 bis etwa 35 kcal/mol. Der Reaktionsverlauf ist dadurch gekennzeichnet, daß am Eisen etwa 2/3, am Kobalt 1/4 und am Nickel 1/6 der mit dem Wasserdampf eingebrachten Wasserstoff-Atome am Maximum des Wasserstoff-Partialdruckes sich als Wasserstoffmoleküle in der Gasphase befinden.

Die Kohlenwasserstoff-Bildung scheint nach dem Schema der Fischer-Tropsch-Synthese an Kobalt-Kontakten zu verlaufen. Zu ergänzen sind die Reaktionsschritte der vorangehenden und der sek. Wasserstoffbildung und wegen des geringen mittleren Wasserstoff-Partialdruckes über dem Katalysator sind alle wasserstoff-verbrauchenden Einzelschritte relativ gehemmt. Deshalb entstehen mehr ungesättigte und sauerstoff-haltige Verbindungen als bei der Fischer-Tropsch-Synthese (Carbonsäuren).

Diese Synthese kann nicht durch die reine Addition von Wassergaskonvertierung und Fischer-Tropsch-Synthese realisiert werden.

H. KÖLBEL und H. LANGEMANN, Berlin-Charlottenburg: *Reaktionen in Blasensäulen* (vorgetr. von H. Langemann).

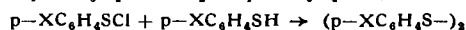
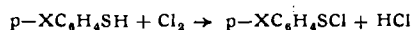
Der Blasensäulenreaktor ist für homogene und heterogen-katalytische Gas-Gas- und Gas-Flüssigkeits-Reaktionen (Fischer-Tropsch-Synthese) geeignet. Einer Aufklärung der Makro- und der Mikrokinetik der ablaufenden Reaktionen und einer Abgrenzung des Einflusses von Stofftransport und chemischer Reaktionsgeschwindigkeit stehen die komplexen Verflechtungen hydrodynamischer und kinetischer Größen entgegen. Es wurde (Köbel, Siemes, Borchers u. a.) der Einfluß der Reaktordimensionen wie Säulenhöhe und -durchmesser sowie der Porosität der Gasverteilerplatten, der Eigenschaften der Blasensäulenflüssigkeit (Viscosität, Dichte und Oberflächenspannung) und der Betriebsbedingungen (Gasdurchsatz und Fremddruck) auf die hydrodynamischen Eigenschaften und die Mikrostruktur der Blasensäulen, auf die Rückvermischung und die Verweilzeitspektren der flüssigen und der gasförmigen Phase sowie auf den Stoff- und den Wärmeübergang untersucht. Es zeigt sich, daß die Reaktionsverhältnisse in Blasen-

säulen in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz in mehrere durch die spezifische Oberfläche zu charakterisierende Abschnitte zu unterteilen sind, in denen die chemische Reaktionsgeschwindigkeit in unterschiedlicher Weise beeinflusst wird. Der Wärmeübergang in Blasensäulen wird durch den Zusatz nicht zu feiner, suspendierter Feststoffe wesentlich erhöht, und zwar steigt er mit zunehmendem Feststoffgehalt und Korndurchmesser bis zu einem durch die Regenerierung der aufgerissenen hydrodynamischen Grenzschicht bestimmten Gleichgewichtszustand an. Der nichtstationäre Stoffübergang nimmt in dem System Luft-Kohlendioxid-Wasser mit wachsendem Gasdurchsatz schnell zu, fällt mit der Säulenhöhe ab und ist von der Gaskonzentration unabhängig. De- und Absorptionsgeschwindigkeiten sind gleich groß.

G. KRÉSZÉ, Berlin-Charlottenburg: *Oxydationsmechanismen von Organoschwefel-Verbindungen.*

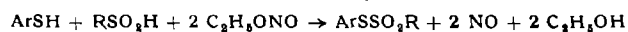
Bei Sulfiden der Formel  $\text{Ar-S-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$  ( $n = 1, 2, 3$ ; Ar = Aryl) und den entspr. Sulfoxiden wurde die Oxydation durch Peressigsäure in Essigsäure bei 20 °C kinetisch untersucht. Die Geschwindigkeit wird im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung durch p-ständige Donator-Gruppen ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ) erhöht, durch p-Acceptor-Gruppen ( $\text{NO}_2$ , Cl) erniedrigt; die Reaktionskonstante der *Hammelt*-Gleichung beträgt bei den Sulfiden in allen drei Reihen  $\rho = -1,10$ , bei den Sulfoxiden  $\rho = -0,40$ . Die Geschwindigkeit steigt in der Folge  $\omega$ -Arylmercapto-essigsäuren < -propionsäuren < -buttersäuren; die Einflüsse von Carboxyl-Gruppe und Arylrest auf die Reaktivität sind bei Sulfiden wie Sulfoxiden in erster Näherung unabhängig voneinander. Spezifische Konjugation der Substituenten über den Benzolkern hinweg macht sich bei den p-Nitro-phenylsulfiden und bei den p-Methoxy-sulfoxiden bemerkbar. Die Reaktion ist eine elektrophile Addition des Persäure-O-Atoms an das S-Atom.

Zur Untersuchung der schnellen Oxydationsreaktion von Mercaptanen wurde eine Strömungsapparatur nach *Hartridge* und *Roughton* gebaut, welche die Registrierung einer Konzentrations-Zeitkurve aus einem Ansatz gestattet. Von den beiden Schritten der  $\text{Cl}_2$ -Oxydation von Thiophenolen,



ist der 2. sehr viel langsamer als der erste. Die Geschwindigkeit des 1. Schrittes steigt in der Folge  $\text{X} = \text{NO}_2 < \text{Cl} < \text{H} < \text{CH}_3$ .

Während die Oxydation der Thiophenole mit Alkylinitriten über Thionitrite als Zwischenprodukte Disulfide liefert, entstehen aus Sulfinsäuren mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$  Bis-[arylsulfonyl]-hydroxylamine. Eine „Zusammenoxydation“ der Sulfinsäuren ist im Gemisch mit Thiophenolen möglich; nach der Gleichung



werden bevorzugt unsymmetrisch substituierte Thiosulfonate gebildet.

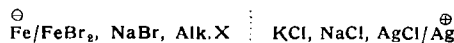
H. KROPP, Clausthal: *Katalyse der Autoxydation von Benzolkohlenwasserstoffen durch Kupfer-phthalocyanin*<sup>13)</sup>.

Die Untersuchung der Kinetik der Autoxydation von m-Diisopropylbenzol, Phenylcyclopentan und Phenylcyclohexan in Gegenwart von Kupfer-phthalocyanin zwischen 85 und 100 °C bestätigte den beim Cumol abgeleiteten Katalyse-Mechanismus<sup>14)</sup>. Die Übergangsbereiche, in denen der Katalysemechanismus wechselt, liegen beim m-Diisopropylbenzol, analog Cumol, bei 100 bis 105 °C, beim Phenylcyclopentan und Phenylcyclohexan, infolge größerer Instabilität der gebildeten Hydroperoxyde, bei 95 bis 100 °C. Die Bruttoaktivierungsenergie der unkatalysierten Autoxydation von m-Diisopropylbenzol beträgt 15,8 kcal/Mol, von Phenylcyclopentan 21,3 kcal/Mol, von Phenylcyclohexan 22,7 kcal/Mol; bei  $[\text{Cu-phthalocyanin}] = \infty$  9,3 bzw. 18,0 bzw. 15,0 kcal/Mol. Bei der Autoxydation von Phenylcyclopentan und tert.-Butylphenylcyclopentan, unter Ermittlung der Zunahme der Hydroperoxyd-Konzentration, wurden die entspr., bisher nicht beschriebenen Hydroperoxyde isoliert und charakterisiert (Phenylcyclopentyl-hydroperoxyd  $\text{Kp}_{0,005}$  42 °C, p-tert.-Butylphenylcyclopentyl-hydroperoxyd  $\text{Fp}$  78,5 °C).

W. KUCHEN, Aachen: *Über  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{B})_n$* . (Vgl. *Angew. Chem.* 72, 564 [1960]).

H. KÜHNEL, Gießen: *Über das Verhalten von zweiwertigem Eisen in Halogenid-Schmelzen.*

Der Einfluß verschiedener Halogenid-Ionen auf die Aktivität des  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{FeBr}_2/\text{NaBr}$ -Schmelzen wurde bei 815 °C durch Messung der EMK einer Zelle vom Typ



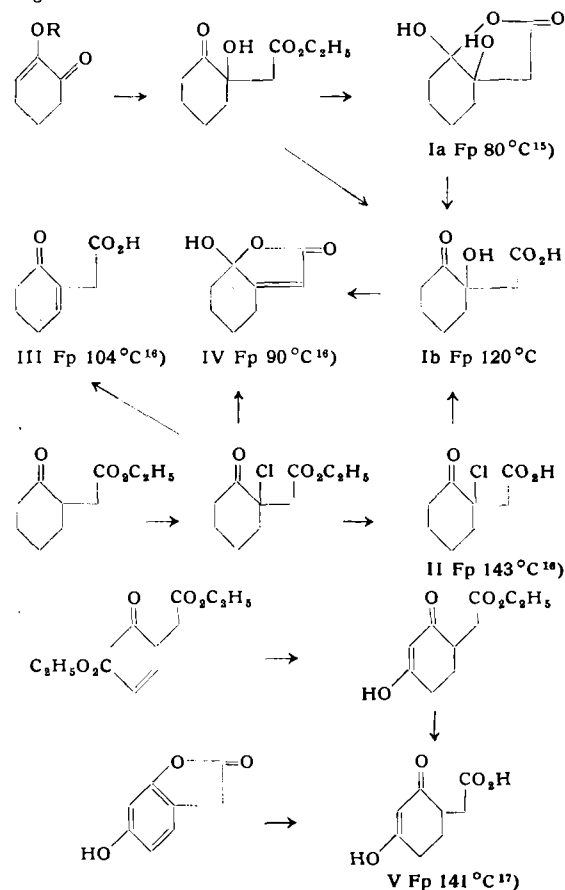
untersucht. Nach Messung der EMK/ $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationskurve im System  $\text{NaBr/FeBr}_2$  wurde das  $\text{FeBr}_2$  durch Zusatz von Alkalihalogenid „titriert“. Definiert man den Aktivitätskoeffizienten des  $\text{Fe}^{2+}$  im reinen System  $\text{NaBr/FeBr}_2$  als gleich 1, so errechnen sich durch Vergleich der EMK-Werte bei gleicher  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration dessen Aktivitäten in Gegenwart anderer Halogenid-Ionen. Durch Zusatz von  $\text{Cl}^-$  sinkt der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$  stetig von 1 auf 0,7. Gleicher  $\text{F}^-$ -Zusatz erniedrigt  $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$  auf 0,06, während Jodid  $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$  auf 1,4 erhöht. Das Ausbleiben von Wendepunkten in den EMK/ $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationskurven zeigt, daß in der Schmelze keine definierten Komplex-Ionen entstehen. Die gemessenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Aktivitäten zeigten weitgehend Übereinstimmung mit den auf Grund eines Quasi-Gitter-Modells für Ionen-schmelzen aus thermochemischen Tabellenwerten berechneten Aktivitäten.

W. LINDENBERG, Hamburg: *Das binäre System Ammoniumjodid/Ammoniak.*

Eine Untersuchung des Systems  $\text{NH}_4\text{J/NH}_3$  im Bereich von -35 °C bis +25 °C und von etwa 0 bis 760 Torr  $\text{NH}_3$ -Dampfdruck führte zur Aufstellung eines Zustandsdiagrammes. Neben der  $\text{NH}_3$ -Gasphase traten in stabilen Gleichgewichten folgende Phasen auf:  $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$  (f) bei -35/+25 °C,  $\text{NH}_4\text{J} \cdot 2\text{NH}_3$  (f) bei -35/-6,3 °C,  $\text{NH}_4\text{J} \cdot 3\text{NH}_3$  (f) bei -35/-11,3 °C,  $\text{NH}_4\text{J} \cdot 4\text{NH}_3$  (f) bei -35/-11,8 °C,  $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$  in gesättigten Lösungen der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{J} \cdot (2,6-2,3)\text{NH}_3$  bei -6,3/+25 °C,  $\text{NH}_4\text{J} \cdot 4\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4\text{J} \cdot (3,3-4)\text{NH}_3$  bei -11,8/-5,1 °C und in  $\text{NH}_4\text{J} \cdot (6,3-5,2)\text{NH}_3$  bei -35/ca. -15 °C. Metastabil traten auf:  $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$  in Lösungen  $\text{NH}_4\text{J} \cdot (2,7-2,6)\text{NH}_3$  bei -32,5/-6,3 °C und  $\text{NH}_4\text{J} \cdot 2\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4\text{J} \cdot (3,2-2,6)\text{NH}_3$  bei -22/-6,3 °C. Lösungen von  $\text{NH}_4\text{J}$  in  $\text{NH}_3$  mit der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{J} \cdot (2,65-2,78)\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4\text{J} \cdot (3-3,3)\text{NH}_3$  besaßen unter -12 °C einen niedrigeren Dampfdruck als Gemische fester Phasen (Tetra-/Triammin bzw. Tri-/Diammin), die sich aus den Lösungen spontan oder beim Impfen bildeten.

A. MONDON, J. ZANDER, H. U. MENZ und K. BÖTTCHER, Kiel: *Neue Abkömmlinge der Cyclohexanon-2-essigsäure.*

I-V wurden auf den angedeuteten Wegen dargestellt. Es sind vorzüglich kristallisierende Stoffe.



<sup>13)</sup> H. Kropf, *Liebigs Ann. Chem.* 637 93 [1960].

<sup>14)</sup> H. Kropf, *Angew. Chem.* 72, 568 [1960]; *Liebigs Ann. Chem.* 637, 73 [1960].

<sup>15)</sup> J. Zander, Dissert. Univers. Kiel 1958.

<sup>16)</sup> H. U. Menz, Diplomarb. Univers. Kiel 1959.

<sup>17)</sup> K. Böttcher, Diplomarb. Univers. Kiel 1958.

H. MUSSO, Göttingen: *Konstellationsanalyse von Biphenyl-Derivaten*.

Mit UV-, IR-,  $\rho_K$ - und Rotationsmessungen kann man bei 2,2'-Dihydroxy-biphenyl und 6,6'-substituierten Derivaten Aussagen über die intramolekulare Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen und über die Häufigkeit bestimmter Konstellationen erhalten. Beim 2,2'-Dihydroxy-biphenyl liegen die Hydroxy-Gruppen in drei verschiedenen Konstellationen vor, die eine davon enthält eine Wasserstoff-Brücke zwischen den Hydroxy-Gruppen. Der geringe  $\rho_K$ -Wert der ersten Dissoziationsstufe  $\rho_K = 7,5$  und die große Differenz zwischen der ersten und zweiten Stufe  $\Delta\rho_{K,1,2}$  beruht wie beim 4,5-Dihydroxy-dibenzofuran auf der Verfestigung der H-Brücke beim Übergang ins Anion, in dem die syn-Konstellation fixiert ist. Stehen in 6,6'-Stellung zwei Methyl-Gruppen, so wird diese Wechselwirkung zwischen den Hydroxygruppen verhindert.

Beim 2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl deutet eine zweimalige Umkehr im optischen Drehsinn während der Titration in bestimmten Lösungsmittelgemischen auf einen zweimaligen Konstellationswechsel anti  $\rightarrow$  syn  $\rightarrow$  anti bei der Anlagerung des ersten und zweiten Protons.

H. J. NEUMANN, Braunschweig: *Theoretische Betrachtungen über Grenzflächenspannungen und Grenzflächenenergien*.

Die Grenzflächenspannung ist eine echte Spannung von der Art der einer Membran. Differenzen der Grenzflächenspannung innerhalb einer Grenzfläche führen zu tangentialen Bewegungen innerhalb der Grenzschichten. Ist die Grenzfläche gewölbt, so führen sie auf Grund des Kapillardruckes auch zu Bewegungen normal zur Grenzfläche. Diese Bewegungen erklären das Erscheinungsbild der „Stoff-Eruption“ bei dem Stoffübergang an Phasengrenzen. Ebenfalls läßt sich hiermit der Vorgang der spontanen Emulgierung deuten. Die freie Grenzflächenenergie läßt sich aufteilen in die freien Energien der aneinander grenzenden Phasengrenzen. Aus diesen freien Energien der Grenzflächen zwischen zwei flüssigen Phasen läßt sich die Antonowsche Gleichung thermodynamisch ableiten. Es ergibt sich für Systeme, die sich im Lösungs-gleichgewicht befinden, daß die Spannung ganz auf Seiten der einen Phasengrenze liegt, die angrenzende Phasengrenze hat dann die Spannung Null, falls die Antonowsche Regel streng gültig ist. Dies ist der Fall, wenn bei der Bildung einer Grenzfläche aus zwei Oberflächen keine Änderung der Entropie auftritt. Tritt eine Änderung auf (d. h. tritt latente Wärme auf), so gilt die Antonowsche Regel nicht streng. Bei Grenzflächen Festkörper-Flüssigkeit und Festkörper-Gas muß zwischen Grenzflächenspannung und freier Grenzflächenenergie unterschieden werden. Die konsequente Anwendung der Grenzflächenspannung führt zu einer neuen Gleichgewichtsbeziehung.

H. RAUHUT und W. LAUTSCH, Berlin-Dahlem: *Über die kristallisierten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der cyclo-1,2-, 1,3- und 1,4-Dityrosyl-tetraglycyle und ihre optischen und chemischen Eigenschaften*<sup>18)</sup> (vorgetr. von H. Rauhut).

Die Synthese der Cyclopeptide c-Tyr-Tyr-Gly-Gly-Gly-Gly, c-Tyr-Gly-Tyr-Gly-Gly-Gly, c-Tyr-Gly-Gly-Tyr-Gly-Gly und c-Tyr-Gly-Gly-S-Bz-Cys-Gly-Gly (jeweils L-L) geschah nach den üblichen Peptidsynthese-Methoden, vorwiegend nach der von R. Schwyzer über die Cyan-methylester. Aus Wasser umkristallisiert, fallen die Cyclopeptide in der  $\alpha$ -Form an. Diese sind in die  $\beta$ -Form mit Hilfe von Dichloressigsäure überführbar und daraus isolierbar:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form haben verschiedene Eigenschaften. Die  $\beta$ -Formen zeigen eine anormale Rotationsdispersion, wobei die von c-Tyr-Gly-Gly-Tyr-Gly-Gly unabhängig von der Wellenlänge (500–700 nm) den Wert 0 ergibt. Das bestätigt die bereits von W. Lautsch und R. Shingle am c-Phe-Gly-Gly-Phe-Gly-Gly (L-L<sup>19)</sup> und D-D<sup>20)</sup>) erhaltenen Befunde. Im Gegensatz zu den 1,2- und 1,3-c-Dityrosyl-tetraglycylen liefert das symmetrische 1,4-Cyclopeptid eine Einschlußverbindung mit Imidazol (Molverhältnis 2:1). Eine Salzbildung scheidet auf Grund der IR-Absorptionspektren aus.

B. REUTER, R. WEBER und J. JASKOWSKY, Berlin-Charlottenburg: *Über das System VO–LiVO<sub>2</sub>*.

Substanzen der Formel  $\text{Li}_x\text{V}_{1-x}\text{O}$  mit x zwischen 0,0 und 0,5 wurden bei 1000 °C im Vakuum aus Tabletten von  $\text{VO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ -Gemischen entspr. Zusammensetzung hergestellt. Röntgenaufnahmen ergaben, daß VO  $\text{Li}^+$ - und  $\text{V}^{3+}$ -Ionen bis etwa  $x = 0,27$  anstelle von  $\text{V}^{2+}$ -Ionen aufnehmen kann. Dabei steigt die Gitterkonstante linear mit x an. Bei höheren x-Werten folgt dann ein breites Zweiphasengebiet, das bis an die untere Phasengrenze des  $\text{LiVO}_2$  bei etwa  $x = 0,45$  reicht. Der spezifische Widerstand p nimmt im Bereich der VO-Phase mit steigendem x ganz gering-

fällig zu und zeigt bei niedrigen Temperaturen eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit, während er bei hohen Temperaturen temperaturunabhängig ist. Ganz analog verhält sich Li-freies VO mit Sauerstoff-Unter- und -Überschuß. Im Gegensatz zu den entspr. Systemen  $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}$  anderer Übergangsmetalle bewirkt beim VO ( $\rho_{20^\circ} = 8 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ) eine Dotierung mit  $\text{Li}^+$  also keine Abnahme von  $\rho$ , was durch einen metallartigen Leitungsmechanismus zu deuten sein dürfte. Dagegen ist beim  $\text{LiVO}_2$  ( $\rho_{20^\circ} = 1,9 \cdot 10^4 \Omega\text{-cm}$ ) eine erhebliche Verminderung von  $\rho$  mit fallendem x zu beobachten.

H. RICKERT und C. D. O'BRIAIN, Göttingen und Dublin: *Zur Phasengrenzreaktion an der Phasengrenze Silber (fest)/Silbersulfid (fest)* (vorgetr. von H. Rickert).

Die Reaktion zwischen Silber und flüssigem Schwefel unter Bildung einer kompakten Sulfid-Schicht kann man zerlegen in: 1. Durchtritt der Silberionen und Elektronen durch die Phasengrenze Silber/Silbersulfid; 2. Diffusion von Silberionen und Elektronen durch das kompakte Silbersulfid; 3. Einbau von Schwefel in das Silbersulfid-Gitter an der Phasengrenze Silbersulfid/Schwefel.

Es wurde gezeigt, daß der Durchtritt der Silber-Ionen durch die Phasengrenze Silber (fest)/Silbersulfid (fest) die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Sulfidierung von Silber in flüssigem Schwefel bestimmt. Es gelang den Teilstrom der Silber-Ionen durch die Phasengrenze  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  als Funktion der chemischen Potentialdifferenz des Silbers (bzw. der elektrochemischen Potentialdifferenz der Silber-Ionen) über diese Phasengrenze zu messen. Diese Polarisationsmessungen sind im Vergleich zu Polarisationsmessungen an der Phasengrenze Metall/ionenleitender flüssiger Elektrolyt in zweifacher Hinsicht bemerkenswert. 1. Es handelt sich um eine Phasengrenze zweier fester Körper. 2. Sowohl Silber als auch Silbersulfid besitzen eine überwiegende Elektronenleitung. Aus den elektrochemischen Messungen kann man die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Sulfidierung von Silber bestimmen.

H. G. v. SCHNERING, Münster/W.: *Die Kristallstrukturen des  $\text{SrZnO}_2$  und  $\text{BaZnO}_2$* .

Die zuerst von Scholder (1954) beschriebenen Verbindungen  $\text{SrZnO}_2$  und  $\text{BaZnO}_2$  wurden erneut dargestellt und ihre Kristallstrukturen mit Hilfe von Fourier-Synthesen an Einkristallen bestimmt.

$\text{SrZnO}_2$  kristallisiert orthorhombisch ( $a = 3,35 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,84 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,37 \text{ \AA}$ ) in der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}$ -Pmnb mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle ( $d_{\text{Rö}} = 5,52$ ;  $d_{\text{pyk}} = 5,49 \text{ gcm}^{-3}$ ). Patterson- und Fourier-Projektionen nach [010] zeigten, daß alle Atome in der Lage 4(c) liegen. Daraufhin wurden mit den Intensitäten der Reflexe (0kl) und (1kl) 3-dimensionale Harker- und Fourier-Schnitte gerechnet, die die restlichen Koordinaten aller Atome zu bestimmen gestatteten. Die Kristallstruktur des  $\text{SrZnO}_2$  ist durch ein 2-dimensionales, gewelltes Netz  $[\text{Zn}^{4+}\text{O}_2]$  bestimmt. Die Verknüpfung der gegeneinander versetzten Blattstrukturen geschieht durch eingelagerte  $\text{Sr}^{2+}$ -Teilchen. Zn ist quasitetraedrisch von 4  $\text{O}^{2-}$ , Sr dagegen von 7  $\text{O}^{2-}$  umgeben.

$\text{BaZnO}_2$  kristallisiert hexagonal ( $a = 5,886 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,734 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1,14$ ) in der Raumgruppe  $D_{3h}^4$ -P 3<sub>2</sub> mit 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle ( $d_{\text{Rö}} = 5,82$ ;  $d_{\text{pyk}} = 5,78 \text{ gcm}^{-3}$ ). Patterson- und Fourier-Projektionen nach [100] erbrachten sämtliche Parameter der Atomlagen. Die Struktur ist durch ein 3-dimensionales verknüpftes Gerüst  $[\text{Zn}^{4+}\text{O}_2]$  bestimmt, das praktisch dem  $\text{SiO}_2$ -Gerüst des Tiefquarzes entspricht. In vorhandene Lücken ist  $\text{Ba}^{2+}$  eingebaut.

H. U. SCHUSTER und R. JUZA, Kiel: *Über das System Calciumcarbid/Calciumoxyd*.

Die Angaben über dieses Zweistoffsystem sind ungewöhnlich stark widersprechend. Es wurde zunächst eine zur Untersuchung hochschmelzender Stoffe geeignete Methode der Schmelzpunktbestimmung ausgearbeitet. Dabei handelt es sich um das Herunterschmelzen von Stäbchen, welche durch Pressen aus Pulvern der Präparate hergestellt werden. Die Anwendung dieser Methode auf bereits bekannte, thermoanalytisch aufgeklärte Systeme führte zu befriedigenden Vergleichsergebnissen. Die Zustandsdiagramme, welche auf Grund der Schmelzpunktbestimmungen an zwei Reihen technischer und einer Reihe reiner Carbid-Oxyd-Präparate erhalten wurden, ergaben das Vorliegen eines eutektischen Systems ohne Verbindungsbildung. Das Eutektikum liegt nach den Untersuchungen an technischen Proben bei etwa 55 %  $\text{CaC}_2$  (Fp 1760 °C), der Carbidgehalt des Eutektikums im Reincarbid-System (Fp 1830 °C) beträgt 51 %. Durch mikroskopische Untersuchungen von Anschliffen der Präparate wurde dieses Ergebnis im wesentlichen bestätigt, und auch die pyknometrischen Dichten, die an reinen  $\text{CaC}_2$ -CaO-Gemengen bestimmt wurden, ordnen sich in das gewonnene Bild ein. Eine Löslichkeit im festen Zustand liegt nach den bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten röntgenographischen Untersuchungen hier nicht vor.

<sup>18)</sup> 41. Mitt. von W. Lautsch u. Mitarb.

<sup>19)</sup> W. Lautsch u. Mitarb., *Chimia* 73, 129 [1959], s. Abb. 5 D.

<sup>20)</sup> W. Lautsch, *Kolloid-Z.* 167, 144 [1959]; ebenda 166, 55 [1959].

E. SCHWARZMANN und O. GLEMSE, Göttingen: Kernresonanzspektren der Hydrate der Molybdän-, Wolfram- und Vanadinoxyde.

An den Dihydraten des Molybdän- und Wolframtrioxyds und an den Monohydraten des Molybdäntrioxyds, des Wolframtrioxyds und des Vanadinpentoxyds wurden Messungen der magnetischen Protonenresonanz bei 77°K und 290°K und der IR-Absorption ausgeführt. Aus den Ergebnissen wird auf das Vorliegen von Hydratwasser, also auf die Strukturen  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  geschlossen. Beim  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind bei 290°K die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle beweglich, was durch das Auftreten von Rotations- und Torsionsschwingungen oder durch zusätzliche Translation der Wassermoleküle in dem offenen Oxyd-gitter erklärt werden kann. Verbindungen wie  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  oder  $\text{HVO}_3$  bzw. diese Verbindungen mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen oder OH-Ionen im Gitter gibt es im festen Zustand nicht.

H. J. SEIFERT, Gießen: Darstellung von Vanadin(II)-halogeniden aus wäßriger Lösung.

Durch kathodische Reduktion salzsaurer Lösungen von  $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lassen sich bei Ausschluß von Sauerstoff und Verunreinigungen haltbare rotviolette Lösungen gewinnen, die zweiwertiges Vanadin enthalten. Aus ihnen kristallisiert stahlblaues  $\text{VCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Es ist löslich in Alkohol und läßt sich zu einem grünen Dihydrat entwässern. Entsprechend lassen sich alkohol- und acetonlösliche Hexahydrate des  $\text{VBr}_3$  und  $\text{VJ}_3$  isolieren. Bei Gegenwart von Alkalichloriden entstehen aus den salzsauren Lösungen mit  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Doppelchloride der Zusammensetzung  $\text{CsVCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbVCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sie lassen sich zu den z. T. bekannten wasserfreien Chlorovanadaten dehydratisieren.

H. SPECKER, Dortmund: Der Einfluß der Lösungsmittel bei der Extraktion anorganischer Verbindungen.

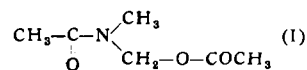
Die Analyse extrahierter anorganischer Verbindungen ist nach mehreren Verfahren möglich<sup>21</sup>. In einigen Fällen ist die Zusammensetzung der in der organischen Phase vorliegenden Verbindungen von dem Konzentrationsverhältnis Kation zu Anion in der wäßrigen Phase abhängig. Neue Versuche ergaben weiterhin einen starken Einfluß des Lösungsmittels. Bei gleichen Bedingungen in der wäßrigen Phase werden von verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Verbindungen extrahiert. Unter den Konzentrationsbedingungen der kontinuierlichen Variation liegt Eisen(III)-rhodanid in Tributylphosphat und Cyclohexanon als  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  vor, mit Äther und Amylalkohol als Tetrahydrovanadatoferrat(III). Zinkrhodanid wird von Tributylphosphat als  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  extrahiert, von Cyclohexanon als  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  und  $\text{Zn}(\text{SCN})_3^-$ , von Äther oder Propylenglykolkarbonat als  $\text{Zn}(\text{SCN})_3^-$ . Eine gleiche Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurde bei der Extraktion von Wismut- und Cadmiumjodid festgestellt. Im allgem. ist bei Lösungsmitteln, die mit sehr hohem Verteilungskoeffizienten extrahieren, die Anzahl der angelagerten Halogenid-Liganden kleiner als bei denen mit geringerem Extraktionsvermögen. Mit sehr aktiven Lösungsmitteln können ferner bei sukzessiver Zugabe von Anionen Kationen aus einer Lösung fraktioniert ausgeschüttelt werden. Ein Beispiel dafür ist die fraktionierte Extraktion der Jodide von Quecksilber, Wismut, Cadmium, Indium und Zink mit Cyclohexanon. Auch die Anionen Jodid, Bromid und Chlorid lassen sich mit einer Lösung von Quecksilber(II)-jodid in Tributylphosphat nacheinander extrahieren. Durch fraktionierte Extraktion ergeben sich neue Trennmöglichkeiten in der analytischen Chemie.

W. WALTER, Hamburg: Über die S-Oxyde tertiärer Thioamide.

Die S-Oxyde tert. Thioamide sind sowohl durch Oxydation tert. Thioamide als auch durch Umsetzung der S-Oxyde sek. Thioamide mit Diazomethan zugänglich. Durch diese Reaktionen ist die Kon-

stitution  $\text{R}-\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{SO} \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  festgelegt.

Die Verbindungen geben mit Eisen(III)-chlorid eine Farbreaktion, womit gezeigt ist, daß für deren Auftreten eine Sulfensäure-Struktur, wie sie von Kitamura<sup>22</sup> für die S-Oxyde prim. Thioamide vorgeschlagen wurde  $\left( \text{R}-\text{C}=\text{NH} \right) \begin{matrix} \text{SOH} \end{matrix}$ , nicht als Voraussetzung anzusehen ist. Die Oxydation von N,N-Dimethylacetamid mit Peressigsäure führt unter oxydativer Entmethylierung in geringer Ausbeute zu Hydroxamsäuren. Wird in Gegenwart von Essigsäureanhydrid oxydiert, so bildet sich die Verbindung (I),



die einer bisher noch nicht isolierten Zwischenstufe der Polonovski-Reaktion<sup>23</sup> zur oxydativen Entalkylierung tert. Amine analog ist.

B. WIEMER und W. LAUTSCH, Berlin-Dahlem: Über die Synthesen, die optischen und chemischen Eigenschaften sowie die katalytischen Wirkungen der Eisenkomplexsalze einiger porphyrin-substituierter Peptide<sup>24</sup> (vorgetr. von B. Wiemer).

Zur peptidartigen Verknüpfung der Propionsäure-Gruppen von Porphin- und Phorbin-Derivaten mit Peptidestern erwies sich die Aktivierung der Peptid-Aminoendgruppen nach der Phosphorazomethode geeignet. In histidin-haltigen Peptidestern wurde dazu der Imino-Wasserstoff im Imidazol-Ring durch die Benzyl-Gruppe ersetzt. Nach Abspaltung der Schutzgruppen und der Einführung von Eisen wurden:

1. Mesohämin-IX-bis-(N<sup>1</sup>(3)-bz-l-his-OH)
2. Mesohämin-IX-bis-(l-ala-gly-gly-OH)<sup>25</sup>
3. Mesohämin-IX-bis-[(l-ala-gly-gly)<sub>2</sub>-OH]<sup>26</sup>

und die als innere Hämichromogene vorliegenden Verbindungen

4. Mesohämin-IX-bis-(l-his-OH)
5. Mesohämin-IX-bis-(l-his-gly-gly-OH)<sup>26</sup>
6. Mesohämin-IX-bis-(l-ala-l-his-gly-OH)<sup>26</sup>
7. Mesohämin-IX-bis-(l-ala-gly-l-his-OH)<sup>26</sup>

auf ihre Oxydase-Eigenschaften untersucht.

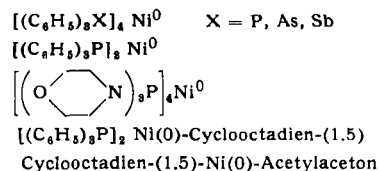
1–3 katalysieren die Dehydrierung von p-Phenylendiamin in Phosphatpuffer stark bei pH 6,4, während bei pH 8,2 die Wirkungen nur wenig höher sind als die Wirkung des reinen Mesohämin-IX. Eine Abhängigkeit von der Peptidkettenlänge ist vorhanden. Gegenüber Brenzcatechin zeigen sich keine besonderen Wirkungen. 4–7 katalysieren die Dehydrierung des p-Phenylendiamin schwächer als Mesohämin-IX. Mit Brenzcatechin als Substrat zeigen sie bei pH 8,1 eine wesentlich stärkere katalytische Wirkung. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß hierbei der Elektronenübergang vom Substrat über den Imidazolring zum Eisen verläuft<sup>27</sup>.

G. WILKE, E. W. MÜLLER und M. KRÖNER, Mülheim/Ruhr: Wahlweise Synthese von 8- bzw. 12-Ringen aus Butadien.

Mit Hilfe titan- bzw. chromhaltiger Ziegler-Katalysatoren kann Butadien sehr glatt in Cyclododecatrien-(1.5.9) verwandelt werden. Es entstehen jedoch nur Spuren von Cyclooctadien-(1.5). Bisher ist es nicht gelungen, diese Katalysatoren so zu modifizieren, daß Cyclooctadien-(1.5) zum Hauptprodukt gemacht werden kann.

Neuerdings wurde gefunden, daß auf der Basis von Nickel-Verbindungen Katalysatoren hergestellt werden können, die eine wahlweise Synthese von all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) bzw. Cyclooctadien-(1.5) aus Butadien ermöglichen. Die Katalysatoren entstehen durch Umsatz von Nickelverbindungen mit metallorganischen Verbindungen in Gegenwart von Elektronendonatoren. Das im Zuge einer Reduktion entstehende Nickel(0) wird dabei in Form von löslichen Komplexen stabilisiert. Je nach Wahl des Donators läßt sich die Ringsynthese steuern, so daß z. B. bei quantitativem Umsatz des Butadiens etwa 80 % Cyclooctadien-(1.5) neben 5 bis 10 % Cyclododecatrien-(1.5.9) und 5 bis 10 % Vinylcyclohexen-(3) oder aber etwa 80 % Cyclododecatrien-(1.5.9) neben 10 bis 15 % Cyclooctadien-(1.5) und 2 bis 5 % Vinylcyclohexen-(3) gebildet werden.

Im Zuge dieser Untersuchungen haben Votr. weiterhin gefunden, daß die geschilderte Methode zur Katalysatorherstellung zugleich eine einfache Synthesemöglichkeit für Übergangsmetallkomplexe bietet. Auf diesem Wege können Komplexe erhalten werden, die zum Teil bisher nicht synthetisiert werden konnten. Außer den bereits bekanntgegebenen reinen Olefinkomplexen<sup>28</sup> wurden z. B. folgende Verbindungen in kristallisierter Form erhalten:



<sup>23</sup> Max Polonovski u. Michel Polonovski, Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1190 [1927]; vgl. R. Huisgen, F. Bayerlein u. W. Heydkamp, Chem. Ber. 92, 3223 [1959].

<sup>24</sup> 43. Mitt. von W. Lautsch u. Mitarbeitern.

<sup>25</sup> W. Lautsch u. Mitarb., Kolloid-Z. 161, 1 [1958]; s. Teil IV, Schema 6.

<sup>26</sup> Ebenda Teil IV, Schema 7.

<sup>27</sup> Kolloid-Z. 144, 82 [1955], S. 100; ebenda 161, 1 [1958], Schema 3, S. 24 und Schema 5, S. 34; ebenda 167, 144 [1959].

<sup>28</sup> G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 [1960].

<sup>21</sup> H. Specker, M. Cremer u. E. Jackwerth, Angew. Chem. 71, 492 [1959].

<sup>22</sup> R. Kitamura, J. pharm. Soc. Japan 58, 246 [1938] (C 1939, 1, 4406); vgl. W. Walter, Liebigs Ann. Chem. 633, 35 [1960].



Zur Klärung des Reaktionsablaufes der Ringsynthese dienten folgende Versuche: Bis-cyclooctadien-(1.5)-Nickel(0)<sup>2a</sup> wurde in Benzol mit einem großen Überschuß an Butadien bei 20 °C zwei bis drei Tage stehen gelassen. Anschließend wurden alle flüchtigen Reaktionsprodukte im Hochvakuum abgezogen. Das Destillat enthielt neben Benzol nur Cyclododecatrien und Cyclooctadien. Als Rückstand erhielt man ein dunkelrotbraunes Öl, in dem das gesamte Nickel(0) komplex gebunden vorlag. Eine Probe des Rückstandes wurde in Hexan mit Wasserstoff geschüttelt. Neben metallischem Nickel entstand dabei n-Dodecan. Eine zweite Probe wurde auf 80–100 °C erhitzt und dann hydriert. Das Reaktionsprodukt bestand hauptsächlich aus Cyclododecan neben wenig n-Dodecan. Eine dritte Probe wurde mit Triphenylphosphin umgesetzt. Aus der Reaktionsmischung konnte jetzt Cyclododecatrien-(1.5.9) als Hauptprodukt abgetrennt werden. Auf Grund dieser Versuche darf man annehmen, daß die Ringbildung über die Zwischenstufe eines Komplexes verläuft, in dem drei Butadien-Moleküle an einem Nickelatom fixiert sind. Durch Verdrängung bzw. durch Erhitzen kann der 12-Ring geschlossen werden, während die unmittelbare Hydrierung den letzten Schritt zum Ring-schluß verhindert.

VIKTOR WOLF, Hamburg: Die direkte Verknüpfung von Stickstoff mit der Kohlenstoff-Dreifachbindung.

1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) und Piperidin ergeben nicht 1-Piperidino-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3), sondern  $\beta,\beta$ -Methyläthyl-acrylsäurepiperidid, Butanon, 3-Methyl-pentanol-(3)-on-2 und Essigsäurepiperidid. Zur Gewinnung echter Acetylenyl-amine wurden Phenyl-brom-acetylen und Diäthylamin umgesetzt, doch ergab sich zu 44 %  $\omega,\omega$ -Bis-diäthylamino-styrol (I). Da sich also freies Amin vor oder nach der Substitution des Bromatoms an die Dreifachbindung addiert, wurde N-Chlor-diäthylamin mit Lithium-phenylacetylen umgesetzt. Der Austausch von Chlor und Lithium überwiegt. Durch Reaktion des gebildeten Phenyl-chlor-acetylen mit Lithium-phenylacetylen entsteht daneben Diphenyl-diacetylen. Durch aminierende Kondensation wird auch 1-Diäthyl-amino-phenylacetylen (II) gebildet, das auch aus Phenylacetylen-magnesiumbromid und Chlor-diäthylamin entsteht. IR-Spektrum,

Hydrierung zu Phenäthyl-diäthylamin, Addition von Diäthylamin zu I und Hydratisierung zu Phenyllessigsäure-diäthylamid sichern die Konstitution von II.

MAX ZIEGLER, Göttingen: Analytische Fällungs- und Extraktions-Verfahren für Silber und Gold.

Durch die Anwendung schwerlöslicher Fällungsreagentien oder der Flüssig-flüssig-Extraktion sind eine Reihe von Trennungsvor-fahren für Silber und Gold von anderen Übergangsmetallen mög-lich, wodurch geringe Mengen der erstgenannten Elemente be-stimmbar sind.

Als Fällungsreagentien wurden Dowex-I-saccharinat, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und CdS benutzt, als extraktionsfördernde Mittel zur Abtrennung von Acidokomplexen der genannten Metalle die Tributylammonium-salze (TBA) oder Polyäthylenglykole (PAG).

Fällungsmittel bzw. extrahierte Verbindung	Trennungsmöglichkeit bis zum Verhältnis
Dowex-I-saccharinat	Ag/Pb = 1:200
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	Ag/Co, Pb, Cu = 1:500:2000:4000
CdS .....	Ag/Pb = 1:10000
Ag <sub>2</sub> S .....	Au/Pb = 1:5000
[TBA] <sub>3</sub> [Ag (SCN) <sub>4</sub> ] ..	Ag/Pb, Bi = 1:2000:1200
[TBA] [Ag Saccharin <sub>2</sub> ]	Ag/Pb, Cu, Bi, Ni, Fe = 1:1000000:250:100:100:75
[PAG] [Au Br <sub>4</sub> ] .....	Au/Pb, Cu, Fe = 1:5000:1000:10000
[PAG] [Au Saccharin <sub>4</sub> ]	Au/Pt, Bi, Sb, Cu, Pb = 1:600:2000:1500:6000:50000
[PAG] [Au Cl <sub>4</sub> ] .....	Au/Pt, Pd, Rh, Ru

Durch die Fällungsreaktionen können die Metallionen noch aus Verdünnungen von 1:10<sup>6</sup> quantitativ abgeschieden werden. Das Gold wird in der nichtwäßrigen Phase in der Form der genannten Komplexe photometrisch bestimmt. Das Silber wird aus den nicht-wäßrigen Phasen als formelreines Ag<sub>2</sub>S gefällt und kann direkt ausgewogen oder in kolloidaler Verteilung in der nichtwäßrigen Phase photometriert werden.

[VB 388]

## Chemische Wirkungen von Kernumwandlungen

Prag, 24.—27. Oktober 1960

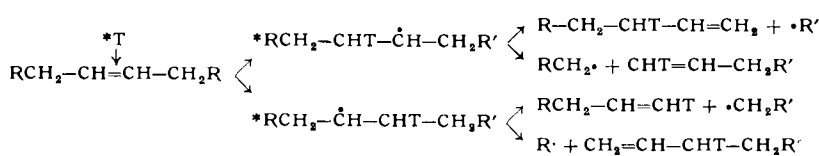
An diesem von der Internationalen Atomenergieagentur mit Sitz in Wien veranstalteten Symposium<sup>1)</sup> nahmen ca. 170 Wissen-schaftler aus 24 Ländern teil. Es wurden insgesamt ca. 90 Arbeiten vorgelegt.

Aus den Vorträgen:

D. URCH und R. WOLFGANG, New Haven, Conn.: Reak-tion heißer Wasserstoff-Atome mit Alkenen.

Bei der Einwirkung von heißen Tritium-Atomen aus der Reak-tion <sup>3</sup>He(n,p) <sup>3</sup>T auf Alkene entstehen im wesentlichen HT, tri-tium-markiertes Ausgangsalken und eine Reihe tritium-markierter Alkene geringerer Kohlenstoffzahl, die charakteristisch für das Ausgangsalken sind. HT entsteht durch Angriff von Rückstoß-Tritium auf H in Richtung der C—H-Bindung unter Abspaltung des Wasserstoffs (<sup>3</sup>T → H—R = HT + ·R; <sup>3</sup>T bedeutet energiereiches bzw. angeregtes T), markiertes Alken hingegen durch An-griff senkrecht zur C—H-Bindung durch Umbesetzung des Wasser-stoffs (<sup>3</sup>T → H = T + ·H). Für Alkane sind die Reaktionsmög-

lichkeiten damit im wesentlichen erschöpft, für Alkene verbleibt noch der direkte Angriff des Tritiums auf die Doppelbindung. Die dabei entstehenden energiereichen Radikale zerfallen dann in für das Ausgangsalken charakteristische markierte Alkene kürzerer Kohlenstoffkette und Restradikale



In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen ist wegen des weitgehend statistischen Angriffs des <sup>3</sup>T der Anteil von HT und markiertem Ausgangsalken um so größer, je mehr gesättigte C—C-Bindungen das Monoalken enthält. Alkene, die nicht dem geschil-derten Reaktionsweg entstammen, entstehen auf Seitenwegen in einer um eine Größenordnung geringeren Menge. Als Radikalfän-ger zugesetzter Sauerstoff beeinflusst die Alken-Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 71, 738 [1959].

und -Ausbeute nicht, was beweist, daß die Reaktion schnell und über angeregte Zwischenzustände und nicht über thermische Ra-dikale verläuft.

G. STÖCKLIN, F. SCHMIDT-BLEEK und W. HERR, Mainz und Jülich: Untersuchung der organischen Halogenrückstoß-produkte in flüssigen Alkylchloriden, -bromiden und -jodiden unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Aminen als Radikal-fängern.

Das Ziel dieser Arbeit war der Vergleich des Rückstoßverhaltens der drei Halogene in Alkylhalogeniden bei Variation verschiedener Versuchsbedingungen. Während die Retention von n-Propyl-chlorid bis zu 10<sup>7</sup> r ziemlich konstant bleibt, steigt sie für das Bromid und Jodid ab 10<sup>4</sup> r wegen der Reaktion von radiolytisch erzeugten Radikalen mit HX stark an. Für n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J nimmt die Retention ab ca. 5·10<sup>5</sup> r jedoch wieder ab, da durch die Strahlung freigesetztes Jod als Radikalfänger wirkt. Die die Neutronenstrah-lung begleitende  $\gamma$ -Strahlung führt zu folgenden Isomerisierungen der markierten Propylhalogenide: n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl → i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl und i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br → n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br. Die Bromid-Isomerisierung kann durch Reaktion von radiolytisch erzeugtem Propylen mit thermischen Rückstoßbromatomen erklärt werden.

In den drei n-Propylhalogeniden steigt die organische Retention vom Chlorid zum Jodid an, der Anteil der Ausgangssubstanz be-trägt 32 % für das Chlorid, 62 % für das Bromid und 89 % für das Jodid. Es werden keine Dijodide gefunden. Daraus folgt wegen der vom Chlor zum Jod steigenden Aktivierungsenergien für die jeweiligen Bildungsreak-tionen, daß Dihalogenide und höhere Homologe nur über thermische Radikale entstehen. In Übereinstim-mung damit steigt in gleicher Richtung die Wirkung der freien Halogene als Radikalfänger. Verschiedene Stoffe wurden auf ihre „scavenger“-Wirkung untersucht. Primäre und sekundäre Amine erniedrigen die Retention (außer für Jodide). Tertiäre Amine erniedrigen die Retention, wenn keine Quaternisie-rung möglich ist, sonst wirken sie erhöhend. Eine Retentions-

