

Weitere II-Analoga wurden dargestellt: N,N'-Sulfuryl-diimidazol ( $F_p = 142^\circ C$ ) ist erwartungsgemäß wesentlich reaktionsträger als N,N'-Thionyl-diimidazol<sup>1a</sup>); N,N'-Thiocarbonyl-diimidazol ( $F_p = 103-105^\circ C$ , aus Thiophosgen und Imidazol) reagiert mit Aminen zu Thioharzstoffen. [VB 427]

$\alpha$ -(2-Aminobenzyliden)- $\gamma$ -butyrolacton lagert sich unter Einwirkung von Licht in monomolekularer Reaktion zu einem leicht trennbarem Gemisch von 3-(2-Hydroxyäthyl)-carbostyril und Dihydro-furochinolin um. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist eine cis-trans-Umlagerung:

## **Karlsruher Chemische Gesellschaft**

am 22. Dezember 1960

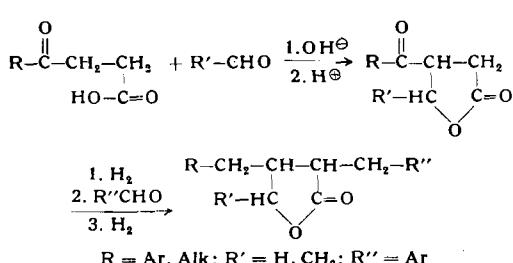
H. T. WITT und Alexander MÜLLER, Marburg/L.:  
Primärprodukt der Photosynthese in Grünzellen.

Mit Hilfe der Impulsphotometrie (Impulsdauer  $5 \cdot 10^{-6}$  bis 1 sec) konnten bei den Primärvorgängen der Photosynthese an Hand von fünf Typen von Absorptionsänderungen (Typ 0, 1, 2a, 2b, 3) fünf Teilreaktionen ermittelt werden<sup>1)</sup>. Der Typ 1 bedeutet eine photochemische Reaktion am Chlorophyll a<sub>1</sub>. Wahrscheinlich wird ein metastabiler Zustand Chl a<sub>1</sub> gebildet, der einen Elektronenübergang zwischen einem Elektronen-Donator D und einem Elektronen-Akzeptor A verursacht:

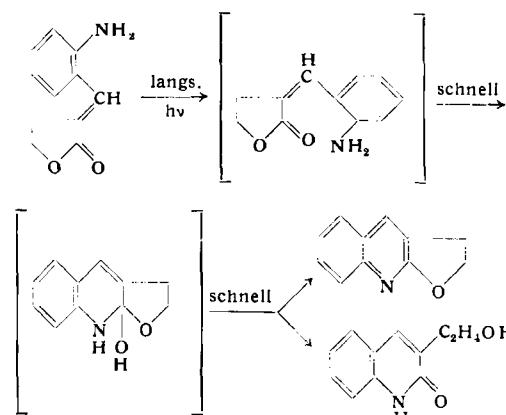


Messungen bei tiefen Temperaturen zeigten<sup>2)</sup>, daß die Reaktion Typ 1 (Bildung von Chl a<sup>+</sup>) bei -160 °C genau so abläuft wie bei +20 °C. Daher sollte ein Elektronenübergang gemäß Gl. (1) auch bei -160 °C möglich sein; in diesem Fall müßten die Primärprodukte D<sup>+</sup> und A<sup>-</sup> eventuell eingefroren und faßbar sein. Dies wird durch folgende Ergebnisse bestätigt.

Bei Belichtung von Spinachchromatophoren bei  $-150^{\circ}\text{C}$  finden die Absorptionsänderungen Typ 2b und 3 nicht mehr statt. Die Absorptionsänderungen Typ 2a sind dagegen auch bei  $-150^{\circ}\text{C}$  zu beobachten. Bei Belichtung nimmt die Absorption bei  $\sim 425\text{ m}\mu$  ab und gleichzeitig die bei  $\sim 530\text{ m}\mu$  etwas zu. Nach Abschalten der Belichtung sind diese Vorgänge bei  $+20^{\circ}\text{C}$  in  $10^{-2}\text{ sec}$  reversibel; im Gegensatz dazu erfolgt nach Abschalten der Belichtung bei  $-150^{\circ}\text{C}$  keine Rückreaktion, d. h. das gebildete Produkt ist eingefroren. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um eines der beiden Primärprodukte ( $D^+$  oder  $A^-$ ). Der Verlauf der Absorptionsabnahme in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt, daß das Produkt möglicherweise mit der oxydierten Form eines Cytochroms Cyt $^+$  identisch ist ( $D^+ = \text{Cyt}^+$ ). Die kleine Absorptionszunahme bei  $\sim 530\text{ m}\mu$  ist jedoch bei Cytochromoxydationen im allgemeinen nicht zu beobachten. Über eine Cytochromoxydation bei tiefen Temperaturen in Purpurbakterien, speziell in *Chromatium*, wurde von *Chance*<sup>3</sup>) berichtet.



- 1) H. T. Witt, R. Moraw u. A. Müller, Z. physik. Chem., N. F. 20, 193 [1959]; H. T. Witt u. R. Moraw, ebenda 20, 253 283 [1959]; H. T. Witt u. A. Müller, ebenda 21, 1 [1959]; H. T. Witt et al., ebenda, im Druck.
- 2) H. T. Witt, R. Moraw, A. Müller, B. Rumberg u. G. Zieger, Z. physik. Chem., N. F. 23, 133 [1960]; Z. Elektrochem. 64, 181 [1960].
- 3) B. Chance u. M. Nishimura, Proc. nat. Acad. Sci. USA 46, 12 [1960].



Analog läßt sich  $\alpha$ -(2-Hydroxy-benzyliden)- $\gamma$ -butyrolacton zu 3-(2-Hydroxyäthyl)-cumarin umlagern. Die neue Umlagerung gestattet die Synthese von Alkaloiden der Dietamnin-Gruppe.

Phtalid kondensiert mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Na-Methylat zum entsprechenden Aldol. Hierbei entstehen unterschiedliche Mengen an threo- und erythro-Isomeren. Zur Erklärung wird das Auftreten von Wasserstoffbindungen im Übergangszustand angenommen. [VB 404]

## **Hauptjahrestagung 1960 der Chemischen Gesellschaft in der DDR**

vom 23. bis 26. November 1960 in Leipzig

### Aus den Vorträgen:

*U. FREIMUTH*, Dresden: Enzymreaktionen zum Nachweis einer physiologisch-chemischen Wirkung von Lebensmittelzusätzen.

Eine etwaige schädliche Wirkung von Lebensmittelzusatzstoffen wird sich vor allem in einer Beeinflussung von Fermenten auswirken. Als Modell erscheinen die an der biologischen Oxydation beteiligten Fermente geeignet, da hier weniger als bei hydrolytischen Vorgängen die Möglichkeit zur Umgehung eines blockierten Teilvorganges bestehen dürfte. Untersucht wurde das System Cytochrome c (aus Pferdeherz) und Hefeperoxydase. Günstig ist die Bildung von  $H_2O_2$  bei der katalytischen Reduktion des Cytochroms c, so daß nur wenige Chemikalien dem Ansatz zugegeben werden müssen und die Möglichkeit von Störungen vermindert wird. Die Reaktion verläuft optimal bei  $pH = 7,4$ . Die spektralphotometrische Auswertung ermöglicht die Erfassung von  $1,5 \cdot 10^{-8}$  Mol/ml Cytochrome c (reduz.), wodurch ein relativ großer Überschuß des Fremdstoffes auf das Enzymsystem einwirken kann, ohne daß Salzeffekte hervorgerufen werden.

Während *Allschul* (1939) die Hefeperoxydase als spezifisch für Cytochrom c ansah, ist diese offenbar doch relativ unspezifisch und kann auch mit anderen Substanzen reagieren. Hierdurch wird erklärlich, daß unter den Konservierungsmitteln ungesättigte Verbindungen wie Dehydracet- und Sorbinsäure eine scheinbare Hemmung des Enzymsystems hervorrufen, während Benzoesäure, p-Hydroxybenzoësäure und andere als unschädlich anerkannte Konservierungsmittel, aber auch die toxikologisch bedenkliche Salicylsäure keine Beeinflussung des Enzyms ergeben.

*W. HOLZMÜLLER*, Leipzig: *Der Einfluß der Struktur auf die physikalischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe.*

Makromolekulare Körper sind bei regelmäßiger gebauten Molekülen bzw. bei starken Nebenvalenzbindungskräften (Wasserstoffbrücken) teilweise kristallin, sonst amorph. Die kristallinen Bereiche können ohne Phasengrenze in die amorphen Bereiche übergehen (Fransenstruktur), oder es treten Korngrenzen auf (Lamellen und Fibrillen). Sowohl amorphe als auch teilkristalline Körper können zusätzlich eine  $\text{molekulare Vorzugsrichtung}$  besitzen (verstreckte oder orientierte Hochpolymere). Die Struktur beeinflusst die physikalischen Eigenschaften.

1. Amorphe Bereiche bedingen eine vergleichsweise kleine Zugfestigkeit; in ihnen besteht keine Fließgrenze, sie sind verformbar und haben eine kleine Wärmeleitfähigkeit. Platzwechselvorgänge

sind vor allem auf die amorphen Bereiche beschränkt, so daß auch Lösungsmittel, Farbstoffe und Quellmittel dort zuerst wirksam werden.

2. Kristalline Bereiche wirken Festigkeitserhöhung, sie zeichnen sich durch Steifheit und Sprödigkeit aus, besitzen größere Schallgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit. Dipolorientierung ist in diesen Teilen behindert. Es tritt Doppelbrechung auf.

3. Der orientierte makromolekulare Körper ist kaum dehnbar, besitzt größere Festigkeit in Richtung der Molekülachsen und eine Anisotropie der wichtigsten Eigenschaften, z. B. Elastizität, Schallgeschwindigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Doppelbrechung und dielektrisches Verhalten.

Der Einfluß der Struktur auf Wärmeleitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit wurde untersucht und röntgenographisch die Kristallinität ermittelt<sup>1)</sup>. Die Wärmeleitfähigkeit steigt bei der Verstreckung auf etwa das 4-fache an, was auch für die Schallgeschwindigkeit gilt. Bei der Verstreckung tritt eine Entknäuelung auf, die ein kurzzeitiges Aufreißen von Hauptvalenzen verlangt, wobei anzunehmen ist, daß nach dem Durchtritt eines Moleküls die ursprüngliche Verbindung wieder entsteht. [VB 419]

<sup>1)</sup> G. Matthäi, Plaste Kautschuk 3, 136 [1956]; P. Jung, ebenda 4, 343 [1957]; H. Tautz, Exper. Techn. Physik 7, 1 [1959]; J. Nittel, ebenda 7, 14 [1959].

## Rundschau

Die Struktur des Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarbonyls,  $C_7H_8Mo(CO)_3$ , klärten J. D. Dunitz und P. Pauling röntgenstrukturanalytisch auf. Die sechs C-Atome des konjugierten Triensystems liegen annähernd in einer Ebene, C1, C3, C4 und C6 befinden sich etwas oberhalb, C2 und C5 etwas unterhalb der Ebene. Die Methylengruppe (C7) ist nach außen abgespreizt. Die Ringgeometrie zeigt keine Tendenz in Richtung auf eine norcaradien-artige Struktur. Aus IR-Messungen ist zu schließen, daß diese Anordnung im wesentlichen auch für das freie Cycloheptatrien selbst zutrifft. Die Bindungsängen Mo—C1 bis Mo—C6 liegen zwischen 2,311 und 2,465 Å, Mo—C7 = 2,958 Å. Die Carbonylgruppen mit Bindungsängen Mo—C = 1,950 bis 1,986 Å liegen dem Ring gegenüber und weisen annähernd trigonale Symmetrie bezüglich einer Achse durch das Mo-Atom auf. (Helv. chim. Acta 43, 2188 [1960]). —Ko. (Rd 576)

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Cobalt(III)-Komplexen beschreiben H. F. Bauer und W. C. Drinker. Ausgangspunkt ist eine neue Zwischenverbindung  $Na_3[Co(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$  (oder  $Na_3[Co(HCO_3)_3(OH)_3]$ ) (I), die aus Cobalt(II)-Salzen mit einem Überschuß an Wasserstoffperoxyd und Natriumhydrogencarbonat hergestellt wird (20 °C, Ausb. 92%). I, Natrium-triscarbonato-cobaltat(III)-trihydrat, ist eine stabile Verbindung, die bei der Herstellung aus wäßriger Lösung ausfällt und unter milden Bedingungen umgesetzt werden kann. Einzuführende Liganden können in der Säureform oder unter Zugabe von Salpeter- oder Perchlorsäure eingesetzt werden, wobei Kohlendioxyd entweicht. Da die entstehenden Komplexe Co(III) bereits enthalten und nicht mehr oxydiert werden müssen, sind auch oxydationsempfindliche Liganden wie o-Aminophenol, Mercaptoessigsäure oder Äthylen-dimercaptan geeignet. Zur Bereitung des bisher unbekannten Natrium-trismercaptoacetato-cobaltats (III) werden Mercaptoessigsäure und I im Verhältnis 3:1 unter Röhren in wäßriger Lösung vereinigt und 30 min auf dem Dampfbad erhitzt. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wird in 95 % Ausbeute isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 82, 5031 [1960]). —Se. (Rd 568)

Eine direkte Synthese von Difluoramin beschreiben J. P. Freeman, A. Kennedy und C. B. Brown. Tetrafluorhydrizin  $N_2F_4$  wird mit Thiophenol in einem evakuierten Gefäß bei 20 °C und 50 °C umgesetzt, nach 4 h das Reaktionsprodukt bei -128 °C aufgefangen und von derselben Temperatur unter Vorschaltung einer weiteren Kühlstufe von -128 °C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Das nach



entstehende Difluoramin wird in 99 % Reinheit mit 74 % Ausb. isoliert. Die Reaktion ist auch mit  $AsH_3$  bei 50 °C ausführbar (52 % Ausb.).  $NF_3$  reagiert bis 175 °C nicht mit Arsin. Die Autoren warnen vor Explosionen beim Öffnen von gekühlten Fällen mit  $NHF_2$  beim Zutritt von Luft und Erwärmen auf Raumtemperatur. (J. Amer. chem. Soc. 82, 5304 [1960]). —Se. (Rd 561)

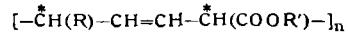
Symmetrisch substituierte Digermane erhält man nach W. Metlesics und H. Zeiss aus Phenylgermanium-bromiden und Lithiumamalgam. Tribrom-phenylgerman liefert so sym-Tetrabrom-di-phenyl-digerman (I),  $Fp$  113 bis 117 °C, Ausb. 20 %. Dibrom-diphenylgerman ergibt sym-Dibrom-tetraphenyl-digerman (II),  $Fp$  167 bis 169 °C, Ausb. 60 %. I entstand auch, wenn man Trichlor-phenylgerman mit Kalium in Toluol oder mit Lithiumamalgam behandelte und das entstehende sauerstoff-haltige Phenylgerman-Polymeres bromierte. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3321 [1960]). —Ko. (Rd 550)

Einen Ring aus sechs Silicium-Atomen enthält nach H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. Jarvie und H. J. S. Winkler das Dodekaphenyl-cyclohexasilan  $Si_6(C_6H_5)_{12}$ . Es entsteht neben Oktaphenylcyclotetrasilan aus Diphenyl-dichlorsilan und Natrium oder Li-

thium. Mit Lithium in Tetrahydrofuran wird der Ring zu 1,6-Dilithium-dodekaphenyl-hexasilan aufgespalten. Mit Brom entsteht, gleichfalls unter Ringspaltung, 1,6-Dibrom-dodekaphenyl-hexasilan,  $Fp$  204–206 °C. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 23, 5). —Ko. (Rd 582)

Aktiven Wasserstoff bestimmt mikroanalytisch J. A. Giles durch Isotopenaustausch mit tritiertem Äthanol. Man versetzt die Probe mit einem großen Überschuß an  $C_2H_5OT$ , so daß sie die gleiche Tritium-Aktivität pro Äquivalent wie der Äthylalkohol annimmt, gibt Toluol zu und dampft das Äthanol bei einer Badtemperatur von 170 °C rasch über eine kurze Kolonne ab. Nach Zugabe eines Szintillationsreagens bestimmt man die Aktivität in einem Flüssigkeitsszintillationspektrometer. Das Verfahren eignet sich besonders für Fälle, in denen gasvolumetrische Methoden wegen unvollständiger Umsetzung oder Nebenreaktionen ungenaue Werte liefern. (Analytic. Chem. 32, 1716 [1960]). —Ko. (Rd 549)

Tritaktische Polymere, d. h. Polymere mit drei Graden sterischer Ordnung in der Hauptkette, erhält man bei der stereospezifischen anionischen Polymerisation der Sorbinsäureester ( $CH_3-CH=CH-CH=CH-COO$ ) und der  $\beta$ -Styryl-acrylate ( $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-COO$ ), wie G. Natta, M. Farina, P. Corradini, M. Peraldo, M. Donati und P. Ganis gefunden haben. Die Polymerketten besitzen die Struktur



Die drei Grade sterischer Ordnung werden von den beiden optisch aktiven Kohlenstoffatomen sowie durch die verbleibende Doppelbindung, die trans-Struktur besitzt, hervorgerufen. Die Polymeren sind hochgradig kristallin und besitzen di-isotaktische Struktur. Die Produkte sind pulvrig oder fasrig, thermoplastisch und haben hohe Schmelztemperaturen (Polysorbinsäure-methylester 210 °C, Polysorbinsäure-äthylester 175 °C, Polysorbinsäure-butylester 145 °C, Poly- $\beta$ -styryl-acrylsäure-methylester ~ 250 °C). (Chim. e Ind. 42, 1361 [1960]). —D'A. (Rd 569)

Die asymmetrische Synthese isotaktischer Polymerer aus Monomeren, die kein optisches Aktivitätszentrum enthalten, wird von G. Natta, M. Farina, M. Donati und M. Peraldo beschrieben. Diese Synthese, die interessante Rückschlüsse auf den Aufbau der natürlichen optisch aktiven Polymeren, wie Eiweißstoffe u. a., zuläßt, gelingt durch Anwendung eines optisch aktiven Katalysators (metallorganische Verbindung) bei der stereospezifischen anionischen Polymerisation der Sorbinsäureester. Das Polymethylsorbitat zeigt in Chloroform die Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -3,1^\circ$ , entsprechend  $[M]_D^{20} = -3,9^\circ$ . Diese Drehung ist um Zehnerpotenzen größer als die durch die optisch aktiven, aus dem Katalysator stammenden Endgruppen hervorgerufene. Die optische Aktivität ist zeitkonstant; sie wird daher nicht durch Spiralisierung der Polymerenkette hervorgerufen, sondern durch asymmetrische Kohlenstoffatome der Hauptkette. (Chim. e Ind. 42, 1363 [1960]). —D'A. (Rd 570)

Die Strukturen von  $CH_4$  und  $CD_4$  bestimmten aus Elektronenbeugungsaufnahmen K. Kuchitsu, L. S. Bartell und R. J. de Neuf. Bisher bestanden wegen der weiten und asymmetrischen Schwingungen der H-Atome einige Unsicherheiten. Es ergaben sich die mittleren Abstände  $r_g(C-H) = 1,1070 \text{ \AA}$ ,  $r_g(H-H) = 1,811 \text{ \AA}$ ,  $r_g(C-D) = 1,1023 \text{ \AA}$ ,  $r_g(D-D) = 1,805 \text{ \AA}$  mit den mittleren Amplituden  $I(C-H) = 0,0760 \text{ \AA}$ ,  $I(H-H) = 0,121 \text{ \AA}$ ,  $I(C-D) = 0,0660 \text{ \AA}$ ,  $I(D-D) = 0,104 \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit den spektroskopisch ermittelten Werten. Mit dem aus theoretischen Überlegungen über Molekülschwingungen abgeleiteten Wert  $r_g-re = 0,0216 \text{ \AA}$  ( $C-H$ ) bzw.  $0,0161 \text{ \AA}$  ( $C-D$ ) wurde aus den Meßwerten der Gleichgewichtsabstand  $re(C-H) = 1,0854 \text{ \AA}$  bzw.  $re(C-D) = 1,0862 \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Werten ( $1,0852$  bzw.  $1,0847 \text{ \AA}$ ) berechnet. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York, 1960, 13S). —Hoe. (Rd 511)