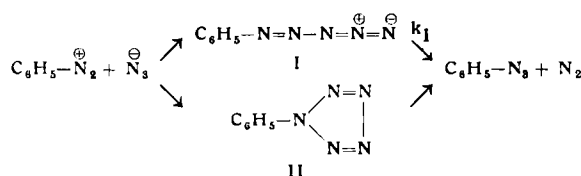


GDCh-Ortsverband Aachen

am 9. Januar 1961

I. UGI, München: *Pentazole*.

Neben einer kurzen Zusammenfassung veröffentlichter Untersuchungen¹⁾ wurden neue Ergebnisse besprochen. Setzt man Benzol-diazoniumchlorid mit Lithiumazid in Methanol-Wasser (80:20) bei -30 °C um, so beträgt das Verhältnis von „Primär“- zu „Sekundär-Stickstoff“-^{1c}) $Q = 2,03 \pm 0,05$. Das Diazoazid (I) zerfällt hierbei mit $k_1 = 0,0057 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$. Führt man denselben Versuch bei guter Rührung in Gegenwart einer zweiten Phase (n-Hexan-Tetrachlorkohlenstoff (78:22)) aus, so ist $Q = 1,96 \pm 0,05$ und $k_1 = 0,00225 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$. Da Q in einphasigen Systemen stark lösungsmittelabhängig ist (z. B. bei -30 °C in Methanol-Wasser (50:50): $Q = 1,84$, in Methanol-n-Butanol (10:90): $Q = 3,16$) kann geschlossen werden, daß beim zweiphasigen Versuch der Q-bestimmende Schritt in der Wasser-Methanol-Phase stattfindet, während der Zerfall des Diazoazids in der n-Hexan-Tetrachlorkohlenstoff-Phase ohne Q zu beeinflussen verläuft. Somit erfolgen Bildung und Zerfall von I und II sehr wahrscheinlich in einstufigen unabhängigen Mehrzentrenprozessen²⁾.



Auf Grund der Aktivierungsenergie^{1c}) und Wärmetönung^{1e}) des Phenylpentazol-Zerfalls erschien die Umkehrbarkeit dieser Reaktion nicht ausgeschlossen. ¹⁵N-markiertes p-Äthoxy-phenylazid^{1f}) (adsorbiert an Aktivkohle) wurde mit unmarkiertem Stickstoff behandelt. (100 h, 400 atm, 50 bis 60 °C). Da kein Isotopen-Austausch nachgewiesen werden konnte, ist der Arylpentazol-Zerfall unter den angegebenen Bedingungen nicht umkehrbar³⁾.

Die Darstellung des unsubstituierten Pentazols III aus Arylpentazolen ist uns nicht gelungen. Die Ozonisierung von p-Dimethylamino-phenylpentazol^{1e}) bei -70 °C in Methylenchlorid führte nicht zum Ziel. Wie die massenspektrometrische Untersuchung des ozonhaltigen Gasgemisches vor und nach Passieren der Reaktionslösung zeigte, zerfällt das Pentazol-System beim Angriff des Ozons auf den Benzolkern⁴⁾. Phenylpentazol^{1e}) reagiert mit Lithium und Natrium in flüssigem Ammoniak bei ca. -40 °C glatt unter Verbrauch von ca. 2 g-Äquiv. Alkalimetall. Die erwünschte Spaltung der Bindung zwischen Pentazolkern und Benzolkern findet jedoch nicht statt, sondern II wird reduktiv zu Anilin und Stickstoff abgebaut⁵⁾. [VB 422]

am 20. Januar 1961

R. TSCHESCHE, Bonn: *21-C-Steroide des Pflanzenreichs und ihre Stellung in der Biogenese der Steroide*.

Aus Digitalis-Varietäten wurden von mehreren Arbeitskreisen bisher 9 Digitonolglykoside mit 7 unterschiedlichen Aglykonen, meist mit 4 oder 5 O-Atomen, isoliert. Alle sind Derivate des Δ^5 -Pregnenol-3(β)-on-20 und haben außerdem OH- und Carbonyl-Substituenten. Ferner wurden in Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* Pregnenolen und Allopregnanolen in Form der β -Glucoside festgestellt. Während diese Digitonole noch das unveränderte Steroidgerüst enthalten, haben das Aglykon des Sarcostins und Cynanochogenin ein C-Gerüst, in dem der Ring C der Steroide zum Fünfring verengt und der Ring D zum Sechsring erweitert ist. Dieser Typ ist schon von den Steroidalkaloiden Cevin, Germin, Veracevin u. a. bekannt und von Hirschmann und Mitarb. durch Umlagerung des Mesylates eines 12 β -Hydroxy-spirostanols synthetisiert worden. Für eine weitere Verbreitung der Digitonole in der Natur spricht das starke Vorkommen von C₂₁-Steroidalkaloiden in Apocynaceen, aus denen z. Zt. etwa 20 Vertreter bekannt sind. Die Stellung des N in diesen an C-3, C-20 oder an beiden Stellen unterstützt die biogenetische Herleitung dieser Alkaloide aus Ver-

¹⁾ a) R. Huisgen u. I. Ugi, *Angew. Chem.* 68, 705 [1956]; b) I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius u. M. Vecchi, ebenda 68, 753 [1956]; c) R. Huisgen u. I. Ugi, *Chem. Ber.* 90, 2914 [1957]; d) I. Ugi u. R. Huisgen, ebenda 91, 530 [1958]; e) I. Ugi, H. Perlinger u. L. Behringer, ebenda 91, 2324 [1958]; f) Dieselben, ebenda 92, 1864 [1959].

²⁾ I. Ugi, *Habilitationsschrift*, München 1959.

³⁾ H. Perlinger, *Dissertat.*, München 1959.

⁴⁾ Massenspektroskopische Untersuchungen wurden dankenswerterweise von Dr. F. Habfest ausgeführt.

⁵⁾ I. Ugi u. E. Wischhöfer, unveröffentl.

bindungen vom Digitonol-Typ. Aus Kurchirinde konnte eine N-freie Vorstufe mit 21 C-Atomen isoliert werden. Die Auffindung von Pregnenolen eröffnet weiter die Möglichkeit der biogenetischen Bildung von Oestron und Oestriol in Pflanzen auf ähnlichem Wege wie im Tierreich. [VB 428]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 12. Dezember 1960

H. KROEPPELIN und R. KUTHE, Braunschweig: *Über Simultangleichgewichte im System Kohlenstoff/Wasserstoff: 15 Komponenten im Temperaturbereich von 1000–6000 °K*.

Es wurde die Zusammensetzung eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff entstandenen Gasgemisches (Verhältnis C:H₂ = 1:1) für einen Temperaturbereich von 1000 bis 6000 °K für die Drücke 10², 10¹, ..., 10⁻⁸ bar berechnet. Die Zusammensetzung ist durch die Partialdrücke der einzelnen Komponenten ausgedrückt. Folgende Moleküle, Atome und Ionen wurden berücksichtigt: C₁, C₂, C₃, H, H₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H, C₂H₂, C₂H₄, H⁺, C⁺, e⁻. Die zur Lösung des Simultangleichgewichts benötigten Gleichgewichtskonstanten K_p der Einzelreaktionen wurden entweder der Literatur entnommen oder nach den Formeln der statistischen Thermodynamik aus vorhandenen Molekülkonstanten berechnet.

Ergebnisse: Der Partialdruck von Methan fällt mit steigender Temperatur. Die Partialdrücke der Ionen nehmen erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu. Alle anderen Komponenten besitzen dagegen bei bestimmter Temperatur ein oder zwei Maxima (C₂ und C₃) in der Partialdruckkurve. Mit sinkendem Gesamtdruck wandern die Partialdruckkurven nach tieferen Temperaturen hin. Anstieg und Abfall werden steiler; soweit Maxima vorhanden sind, werden diese immer spitzer. Die maximalen Partialdrücke der einzelnen Komponenten in dem betrachteten Temperaturbereich, ausgedrückt durch die Molenbrüche, zeigen folgende Druckabhängigkeiten: Bei CH₄, CH₃, CH₂ und CH wird der maximale Molenbruch mit sinkendem Druck kleiner; die Abnahme ist beim Methan am stärksten und beim Methin am schwächsten. Bei den Ionen wächst er gleichmäßig um etwa 70–80 % je Zehnerpotenz Druckabfall an. Die maximalen Molenbrüche von H, C₁, H₂ und C₂H zeigen praktisch keinerlei Abhängigkeit vom Druck. Unterschiedliches Verhalten gegenüber Druckänderungen zeigen die Molenbrüche von C₂, C₃ und C₂H₂: Bei den Drücken um 10⁻¹ und um 10⁻⁴ bar besitzt der Molenbruch des C₂ ein Maximum, bei 1 bar der Molenbruch des zweiatomigen Kohlenstoffs. Dagegen zeigt der Molenbruch des C₂H₂ im Druckbereich zwischen 10⁻¹ und 10⁻² bar ein Minimum. Die wichtigsten Komponenten bei den höheren Drücken sind: C₁, C₃, H₂, H, CH₄, C₂H₂, C₂H; bei den tieferen Drücken C₁, C₃, H₂, H, C₂H₂, C₂H, H⁺, C⁺ und e⁻. Die Partialdrücke von C₂H₄, CH₃, CH₂ und C₂ übersteigen bei keinem Druck 0,1 % des Gesamtdruckes. [VB 415]

am 19. Dezember 1960

H. HARTMANN, D. MOOTZ und TH. NENTWICH, Braunschweig: *Bestimmung der Bildungswärmen der Di- und Oxy-sulfide von Uran und Thorium* (vorgetr. von Th. Nentwich).

Die Verbindungen UOS und ThOS, α -US₂ und ThS₂ wurden nach Eastman¹⁾ und Picon und Flahaut²⁾ durch mehrfache Umsetzung der Oxyde U₃O₈ und ThO₂ mit strömendem Schwefelwasserstoff in Graphitschiffchen bei 1080 bzw. 1500 °C dargestellt. Mit einem Zählrohrinterferenzgoniometer aufgenommene Röntgen-Pulverdiagramme dienten zur Umsatz- und Phasenreinheitskontrolle. Die Endprodukte wurden nach verschiedenen nach chemischen und verbrennungsanalytischen Methoden³⁾ analysiert.

Von diesen Verbindungen wurden die Verbrennungswärmen mit einem von G. Wagner⁴⁾ entwickelten Hochtemperaturdifferentialkalorimeter bestimmt. Die zur Berechnung der Bildungsenthalpien nötigen mittleren Molwärmen zwischen den Verbrennungstemperaturen und 25 °C wurden für die Sulfide, Oxyde und Oxy-sulfide unter Verwendung eines modifizierten Silberkammerofens³⁾ mischungskalorimetrisch bestimmt (mittlerer Fehler $\pm 1,5$ %):

	U ₃ O ₈	ThO ₂	UOS	ThOS	α -US ₂	ThS ₂
\bar{C}_p , 25–350 [cal/Grad]	63,2	—	—	—	19,2	—
\bar{C}_p , 25–500 [cal/Grad]	68,0	17,7	20,1	18,3	—	17,4

¹⁾ E. D. Eastman et al., *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4019 [1950]; 73, 3896 [1951].

²⁾ M. Picon u. J. Flahaut, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 236, 816 [1953]; *Bull. Soc. chim. France* 1958, 772.

³⁾ Th. Nentwich, *Dissertation*, Braunschweig 1961.

⁴⁾ G. Wagner, *Dissertation*, Braunschweig 1960.

Die übrigen thermodynamischen Daten wurden der Literatur entnommen.

Die Berechnung der molaren Bildungsenthalpien führte zu folgenden Resultaten (Fehler $\pm 3\%$):

Substanz	UOS	ThOS	α -US ₂	ThS ₂
$\Delta H_B,_{ss}$ [kcal/Mol]	-201	-206	-192	-195

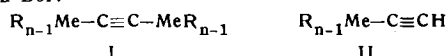
[VB 421]

GDCh-Ortsverband Harz

am 12. Dezember 1960 in Clausthal

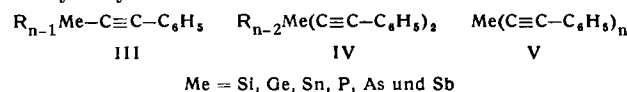
HELLMUT HARTMANN, Braunschweig: *Acetylde organo-substituierter Elemente und ihre Eigenschaften.*

Vortr. gab eine Übersicht über die Acetylde aliphatisch und aromatisch substituierter Elemente der 4.* und 5. Hauptgruppe sowie von Bor:

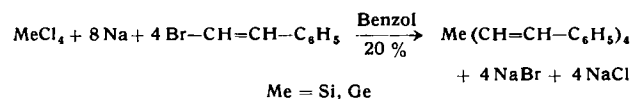


R = Alkyl, Aryl; n = Wertigkeit des Elements

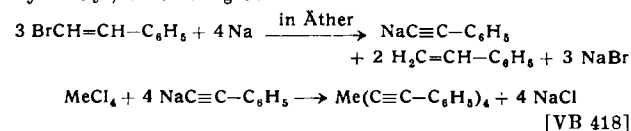
Neuerdings kennt man auch Verbindungen dieser Elemente mit Phenylacetylen:



Die Phenylacetylen-Verbindungen verhalten sich anders als die symmetrischen Acetylde I. Auch Styryl-Derivate von Silicium und Germanium wurden hergestellt. Bei der Umsetzung von



GeCl₄ mit β -Bromstyrol und Natrium in Benzol wird außerdem Hexastyryldigerman als Nebenprodukt erhalten. In ätherischer Lösung entstehen als Hauptprodukte die entspr. Tetrakis-(phenyläthynyl)-Verbindungen.



GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 31. Januar 1961

G. HESSE, Erlangen: *Aus der Chemie der Fraßblockstoffe des Fichtenrüsselkäfers.*

Ester ungesättigter Fettsäuren locken den Rüsselkäfer *Hyllobius abietis* zum „Reifungsfraß“ an seine Futterpflanzen (Fichten oder Kiefern)¹⁾. Mit Linolensäuremethylester konnten erfolgreiche Köderversuche im Freiland angestellt werden²⁾. Neue Versuche³⁾ ergaben, daß diese Ester erst durch Autoxydation wirksam werden. Linolensäuremethylester wurde mit trockener Luft anoxidiert und in einem Doppelstrahl-IR-Spektrographen gegen den nicht oxydierten Ester kompensiert aufgenommen. Im erhaltenen Differenzspektrum wurden Hydroxylgruppen, Hydroperoxyde und Carbonylverbindungen festgestellt. „Aktiver Sauerstoff“ ließ sich auch jodometrisch bestimmen. Die Dinitrophenylhydrazone der durch Autoxydation aus dem Ester entstehenden Verbindungen wurden papierchromatographisch getrennt und in dem Gemisch von 8 Stoffen Propanal, Butanal und Hexenal (?) identifiziert. Linolensäureester gab hauptsächlich Hexanal neben Heptanal (?). Diese Aldehyde hatten keine eindeutige Lockwirkung, wohl aber die daraus leicht entstehende Δ^2 -Hexensäure und Oenanthsäure. Offenbar sind die Ester der ungesättigten Fettsäuren als „Prolockstoffe“ für den Käfer anzusehen. Die Geruchsempfindlichkeit des Käfers wurde mit der von Mensch und Hund verglichen und erstaunlich hoch, aber sehr spezialisiert gefunden. [VB 430]

* Vgl. hierzu auch A. D. Petrov u. V. F. Mironov, Angew. Chem. 73, 59 [1961].

¹⁾ G. Hesse, H. Kauth u. R. Wächter, Z. angew. Entomol. 37, 239 [1955].

²⁾ H. Kauth u. W. Madel, ebenda 37, 245 [1955].

³⁾ H. G. Dässler, Anz. Schädlingkunde 31, 153 [1958]; F. Less, Diss., Erlangen 1960.

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 8. Dezember 1960 in Mainz

H. ZINNER, Rostock: *Synthesen mit Zucker-mercaptalen.*

Da die Aldose-mercaptale leicht und mit guten Ausbeuten darstellbar sind, sehr gut kristallisieren und eine feste Struktur, die keine Isomeriemöglichkeiten gestattet, aufweisen, sind sie zu Synthesen und Strukturaufklärungen von Aldose-Derivaten sehr geeignet. Unter Verwendung der Aldose-mercaptale wurde die Struktur der Isonicotinyl- und Arylsulfonylhydrazone von Aldosen sowie die von acylierten 2-Desoxy-D-ribofuranosen und 2-Desoxy-D-ribofuranosen bewiesen.

Die Pentose-mercaptale lassen sich bei tiefer Temperatur mit 1 Mol Tosylechlorid in Pyridin zu 5-Tosyl-pentose-mercaptalen umsetzen. Von diesen sind die 5-Tosylate der D-Arabinose und 2-Desoxy-D-ribose verhältnismäßig beständig, sie lassen sich mit LiAlH₄ zu 5-Desoxy-D-arabinose- bzw. 2,5-Didesoxy-D-ribose-mercaptalen reduzieren. Die 5-Tosylate der D-Ribose, D-Xylose und D-Lyxose spalten sehr leicht Toluolsulfonsäure ab und gehen in 2,5-Anhydro-pentose-mercaptale über.

Die Acetobrom-D-ribose läßt sich sehr leicht aus D-Ribose-mercaptalen durch Überführen in Alkylthio-ribofuranoside, anschließendes Acetylieren und Behandeln der so erhaltenen Triacetylalkylthio-ribofuranoside mit Brom darstellen.

Die von R. M. Hann und C. S. Hudson aufgestellten Regeln über die Bildungstendenz und Stabilität von cyclischen Acetalen, die aus Polyalkoholen und Aldehyden dargestellt wurden, haben auch Gültigkeit für die Benzyliden-Verbindungen der Aldose-mercaptale. So bilden die D-Arabinose-mercaptale beim Behandeln mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff 2,3,4,5-Dibenzyliden-D-arabinose-mercaptale; die Mercaptale der D-Ribose, D-Xylose und der D-Lyxose liefern aber 2,4,3,5-Dibenzyliden-Verbindungen. Ihre Struktur wurde durch Synthese aus 5-Benzoyl-pentose-mercaptalen und Oxydation von Zwischenprodukten mit Bleitetraacetat oder Natriumperjodat bewiesen. [VB 416]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 11. Januar 1961

W. HÜCKEL, Tübingen: *Zur Stereochemie des Fünfrings, besonders in bicyclischen Systemen.*

Die Unterscheidung zwischen äquatorialen und axialen Substituenten am Sechsring läßt sich ohne Willkür nicht auf den Fünfring übertragen. Das geht schon aus dem Ergebnis der Methanolyse der cis-trans-isomeren 2-Methylcyclohexanole und -pentanole hervor (Tabelle 1).

Ring	Methyläther: Kohlenwasserstoff	Kohlenwasserstoff $\Delta^1: \Delta^2$	Methyläther		
			cis	trans	tert.
6 cis	27:73	99:1	1	14	85
trans	53:47	28:72	86	28	6
5 cis	60:40	92:8	1,5	84,5	14
trans	75:25	100:0	12	18	70

Tabelle 1. Methanolyse von 2-Methylcyclohexanolen und -pentanolen

Sekundäre Fünfring-alkohole ohne Nachbarsubstituenten zeigen bei der Verseifung ihrer sauren Succinate wie bei der Alkoholyse keine nennenswerten Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Ausnahme des β -Indanols. Die geringfügige Deformation des Fünfrings, die im System des cis- und des trans-Hydrindans anzunehmen ist, hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit wie auf die Reaktionsprodukte, unter denen wie beim Cyclopentanol die Bildung eines Äthers die des ungesättigten Kohlenwasserstoffs weit übertrifft, im Gegensatz zum Sechsring, wo die Toluolsulfonate 3-alkylierter Cyclohexanole bei e-Lage 40 bis 55 %, bei a-Lage des Hydroxyls 70 bis 80 % Cycloolefin lieferte.

Im Bicycloheptan-System, für das als Beispiele endo- und exo-Fenchol, Camphenilol und Norborneol behandelt werden, ordnen sich in ihrer Geschwindigkeit die exo-Isomeren in die Cyclopentanreihe, die endo-Isomeren einigermassen in die Cyclohexanreihe ein, wobei letztere aber anomal langsam reagieren (Camphenilol nur $1/20$ der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Cyclohexanols). Als Hauptprodukt der Alkoholyse erscheint aber für beide Isomeren der Äther. Die Acetolyse des α -(endo)-Fencholtoluolsulfonats gibt dagegen hauptsächlich α -Fenchon. Es lassen sich die exo-Isomeren nicht zu den e-, die endo-Konfigurationen nicht zu den a-Cyclohexanolen in Beziehung setzen, wohl aber — mit gewissen Vorbehalten — zu den cis- bzw. trans-Konfigurationen. Eine Sonderstellung nimmt das in der Brücke substituierte 7-Norborneol ein. [VB 426]