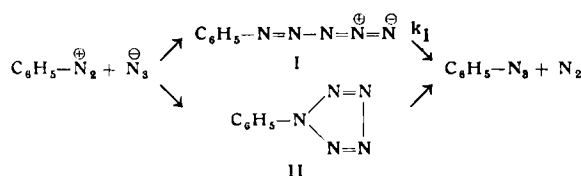


GDCh-Ortsverband Aachen

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 Cynanchogenin 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 Pregnenolon 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.